

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

Układy katalityczne na bazie pirydyniowych cieczy jonowych i kwasów Lewisa – zastosowanie w wybranych procesach cykloaddycji

mgr inż. Bożena Bittner

Praca wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. **Eugeniusza Milcherta** i przedłożona Radzie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora.

Praca finansowana przez MNiSW – grant promotorski Nr N N209 106239.

Szczecin 2012



Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr. hab. inż. Eugeniuszowi Milchertowi
za wszelką pomoc, opiekę, cenne uwagi oraz dyskusje,
które pozwoliły na pomyślne zakończenie pracy.
Dziękuję również wszystkim pracownikom
Instytutu Technologii Chemicznej Organicznej
za życzliwą i miłą atmosferę sprzyjającą pracy naukowej.



Wykaz skrótów, oznaczeń i akronimów	6
I STRESZCZENIE	9
II WSTĘP	11
III CZĘŚĆ LITERATUROWA	12
1. Ciecze jonowe	12
1.1. Otrzymywanie cieczy jonowych	12
1.2. Właściwości cieczy jonowych	14
1.3. Zastosowanie cieczy jonowych	16
1.4. Polarność cieczy jonowych	18
2. Reakcja Dielsa-Aldera	20
2.1. Podstawowe wiadomości dotyczące reakcji Dielsa-Aldera	20
2.2. Mechanizm reakcji Dielsa-Aldera	22
2.3. Stereochemia reakcji	24
2.4. Wpływ parametrów na reakcję Dielsa-Aldera	26
2.5. Ciecze jonowe jako środowisko reakcji Dielsa-Aldera	29
2.6. Katalizatory reakcji Dielsa-Aldera	32
2.6.1. Katalizatory reakcji Dielsa-Aldera typu chlorków metali	33
2.6.2. Trifluorometanosulfoniany metali	35
2.6.3. Inne katalizatory reakcji Dielsa-Aldera	38
3. Zastosowanie norbornenu i jego pochodnych	42
3.1. Sposoby otrzymywania polinorbornenów lub kopolimerów norbornenu	42
3.2. Kopolimery norbornenu i etylenu	43
3.3. Kopolimery norbornenu, propylenu i etylenu	47
3.4. Pochodne norbornenu jako przenośniki leków	49
3.5. Zastosowanie pochodnych norbornenu z grupą estrową	53
IV CEL I ZAKRES PRACY	56
V CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	57
4. Surowce i materiały	57
4.1. Ciecze jonowe	57
4.1.1. Synteza stosowanych w pracy cieczy jonowych	59
4.1.2. Oczyszczanie cieczy jonowych	62
4.1.3. Oznaczanie zawartości wody	62
4.1.4. Właściwości stosowanych w pracy cieczy jonowych	63



4.1.4.1. Pomiary lepkości cieczy jonowych.....	64
4.1.4.2. Rozpuszczalność cieczy jonowych.....	65
4.1.4.3. Pomiar napięcia powierzchniowego	67
4.2. Stosowane katalizatory	67
4.3. Surowce stosowane w reakcji Dielsa-Aldera.....	67
5. Metody analityczne stosowane w analizie produktów cykloaddycji	68
5.1. Metoda chromatografii gazowej	68
5.1.1. Obliczenia konwersji dienofila i stereoselektywności reakcji.....	69
6. Badania kinetyczne przebiegu reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych ..	70
6.1. Sposób wyznaczenia stałych szybkości reakcji	70
6.2. Obliczanie energii aktywacji reakcji.....	71
7. Metody analityczne stosowane w badaniach układów katalitycznych używanych w reakcjach cykloaddycji.....	73
7.1. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni	73
7.2. Spektroskopia UV-Vis	73
7.3. Badania rozkładu termicznego.....	73
7.4. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego.....	74
8. Sposób prowadzenia cykloaddycji	74
8.1. Reakcja w różnych rozpuszczalnikach (cieczach jonowych) bez katalizatora	74
8.2. Reakcje w cieczach jonowych zawierających katalizatory typu kwasów Lewisa.....	75
8.3. Badania stabilności układów katalitycznych w reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem.....	76
8.4. Badania stabilności układów katalitycznych w reakcji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem	77
9. Wyznaczanie właściwości fizycznych cieczy jonowych	77
9.1. Gęstość, lepkość dynamiczna i napięcie powierzchniowe pirydyniowych cieczy jonowych.....	77
9.2. Nadmiarowa entropia i energia powierzchniowa pirydyniowych cieczy jonowych	86
9.3. Badania termograwimetryczne cieczy jonowych	88
9.4. Polarność pirydyniowych cieczy jonowych.....	92
10. Przebieg reakcji Dielsa-Aldera w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych.....	92
10.1. Reakcja maleinianu dimetylu z cyklopentadienem	93
10.2. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem.....	99
10.3. Reakcja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem	104



10.5. Zależności pomiędzy stałymi szybkości reakcji cykloaddycji lub stereoselektywnością a nadmiarową entropią powierzchniową	109
11. Przebieg reakcji Dielsa-Aldera w układach katalitycznych.....	112
11.1. Przebieg cykloaddycji w układach katalitycznych [C ₆ py][NTf ₂] – kwasy Lewisa..	112
11.1.1. Cykloaddycja maleinianu dimetylu z cyklopentadienem	112
11.1.2. Cykloaddycja akrylanu etylu z cyklopentadienem	119
11.1.3. Cykloaddycja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem	122
11.2. Porównanie aktywności w innych układach katalitycznych	123
11.2.1. Cykloaddycja maleinianu dimetylu z cyklopentadienem	123
11.2.2. Cykloaddycja akrylanu etylu z cyklopentadienem	131
11.2.3. Cykloaddycja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem	138
12. Stabilność układów katalitycznych ciecz jonowa – katalizator	140
12.1. Wydzielanie <i>egzo+endo</i> -2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu z układów katalitycznych metodą destylacji i ekstrakcji.....	140
12.2. Recykling układów katalitycznych [C ₆ py][NTf ₂]/Mg(OTf) ₂ po cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem.....	146
12.3. Recykling układów katalitycznych po cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem.....	148
WNIOSKI	151
LITERATURA.....	156
SUMMARY	163
Wykaz publikacji	164



Wykaz skrótów, oznaczeń i akronimów

- A – współczynnik częstości zderzeń aktywnych
ABS – kopolimery akrylonitrylo-butadienowo-styrenowe
AE – akrylan etylu
[BF₄] – anion tetrafluoroboranowy
BINAP – 2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-binaftyl
BIPHEP – 1,1a-bis(difenylofosfino)bifenyl
[bmim][ClO₄] – chloran(VII) 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
[C₂py] – kation N-etylopirydyniowy [C₇H₁₀N]⁺
[C₄-2-C₁py] – kation N-butylo-2-metylopirydyniowy [C₁₀H₁₆N]⁺
[C₄-3-C₁py] – kation N-butylo-3-metylopirydyniowy [C₁₀H₁₆N]⁺
[C₄-4-C₁py] – kation N-butylo-4-metylopirydyniowy [C₁₀H₁₆N]⁺
[C₄py] – kation N-butylopirydyniowy [C₉H₁₄N]⁺
[C₄py][Cl] – chlorek 1-butylopirydyniowy
[C₆py] – kation N-heksylopirydyniowy [C₁₁H₁₅N]⁺
CbzNB – 5-(difenylenoimid)bicyklo[2.2.1]hept-2-enu
CH₂OSDMTB – grupa tert-butylo-dimetylosiloksanowa
COC (Cyclic Olefin Copolymer) – kopolimery cyklicznych olefin
CP – cyklopentadien
DMU – N,N-dimetylomocznik
 E_a – energia aktywacji [kJ·mol⁻¹]
 E_e – nadmiarowa energia powierzchniowa [J·m⁻²]
[emim][NO₃] – azotan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
[emim][OTf] – trifluorometanosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
[emim][PF₆] – heksafluorofosfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
EPDM (Ethylene-Propylene-Dienes-Monomers) – monomery etyleno-propylenowo-dienowe
Et – grupa etylowa (-C₂H₅)
 E_T – molowa energia stanu przejściowego barwnika Reinhardta (wyrażana w [kcal·mol⁻¹]),
parametr służący do określania polarności rozpuszczalnika
 E_T^N – wartość znormalizowana molowej energii stanu przejściowego barwnika Reinhardta
ETBE – eter etylowo-*tert*-butylowy
[FAP] – anion tris(petnafluoroetylo)trifluorofosforanowy [(C₂F₅)₃PF₃]⁻
FID – detektor płomieniowo-jonizacyjny
GC – chromatografia gazowa
[hmim][BF₄] – tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy
[hmim][BF₄] – tetrafluoroboran metyloimidazoliowy
HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) – najwyższy obsadzony elektronami orbital
molekularny
ILs (Ionic Liquids) – ciecze jonowe
IPTBE – eter izopropylowo-*tert*-butylowy
 k – stała szybkości reakcji
 K_1 – konwersja dienofila,
KEW – keton etylowo-winyłowy
LCD (Liquid Crystal Display) – wyświetlacz ciekłokrystaliczny



LED (Light-Emitting Diode) – dioda elektroluminescencyjna
LLDPE (linear low-density polyethylene) – liniowy polietylen o małej gęstości
LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) – najniższy nieobsadzony elektronami orbital molekularny
M – masa molowa [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
MD – maleinian dimetylu
Me – grupa metylowa ($-\text{CH}_3$)
MIC (metal insulator semiconductor) – w języku polskim to układy MIP – metal izolator-
półprzewodnik
MTBE – eter metylowo-*tert*-butylowy
NBMA – 5-(metyloamina)-bicyklo[2.2.1]hept-2-enu
NBMAI – 5-(metyloetakryloiloizocyjanian)bicyklo[2.2.1]hept-2-enu
NBMPI – 5-(metyloimidoftalan)-bicyklo[2.2.1]hept-2-enu
NBMTSM – 5-(trimetylosilan)bicyklo[2.2.1]hept-2-enu
[NTf₂] – anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$]
NUPHOS – monocykliczna lub aromatyczna difosfina
[omim][NTf₂] – bis(trifluorometylosulfonylo)imidek oktylometyloimidazoliowy
[OTf] – anion trifluorometanosulfonianowy [CF_3SO_3^-]
OTMS – grupa funkcyjna etero trimetylosilylowa
OLED (Organic Light-Emitting Diode) – organiczna dioda elektroluminescencyjna
[P_{6.6.6.14}][NTf₂] – bis(trifluorometylosulfonylo)imidek triheksyloctetradecylofosfoniowy
P_{egzo} – powierzchnia piku izomeru *egzo*
P_{endo} – powierzchnia piku izomeru *endo*
PA (Polyacrylate) – poliakrylan
PCO (Polycarbonate) – poliwęglan
PEG – glikol polietylenowy
płytki PCB (Printed Circuit Board) – obwód drukowany
PMMA – polimetakrylan metylu
POF (plastic optical fiber) – światłowód z tworzywa
PP (Polypropylene) – polipropylen
PS (Polystyrene) – polistyren
P_{S0} – powierzchnia piku dienofila zmierzona w momencie rozpoczęcia reakcji
P_{S_t} – powierzchnia piku dienofila zmierzona w czasie reakcji *t*
P_{W0} – powierzchnia piku wzorca zmierzona w momencie rozpoczęcia reakcji
P_{W_t} – powierzchnia piku wzorca zmierzona w czasie reakcji *t*
R – stała gazowa [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) – polimeryzacja z otwarciem pierścienia -
metateza
RTILs (Room Temperature Ionic Liquids) – ciecze jonowe ciekłe w temperaturze pokojowej
S – selektywność
S_a – nadmiarowa entropia powierzchniowa [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]
STM – skaningowa mikroskopia tunelowa
T – temperatura [K]
T_{dec} – temperatura dekompozycji [K] (T_{start} – temperatura w której rozpoczyna się pierwszy
proces rozkładu; T_{onset} – właściwa temperatura rozkładu)



T_g – temperatura zeszklenia [K]

TMS – trimetylosilan

TSILs (Task Specific Ionic Liquids) – ciecze jonowe o specjalnych zastosowaniach

T_{top} – temperatura topnienia [K]

v – szybkość reakcji

V_m – objętość molowa [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

γ – napięcie powierzchniowe [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$]

η – lepkość dynamiczna [$\text{mPa} \cdot \text{s}$]

ρ – gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]



I STRESZCZENIE

Głównym aspektem poznawczym niniejszej pracy było zbadanie aktywności układów katalitycznych złożonych z pirydyniowych cieczy jonowych i kwasów Lewisa w wybranych reakcjach Dielsa-Aldera. Do tworzenia układów katalitycznych wykorzystano następujące ciecze jonowe: bis(trifluorometylosulfonyl)imidek N-etylopirydyniowy, N-butylopirydyniowy, N-heksylopirydyniowy, N-butylo-2-metylopirydyniowy, N-butylo-3-metylopirydyniowy, N-butylo-4-metylopirydyniowy, trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopirydyniowy, tetrafluoroboran N-butylo-3-metylopirydyniowy oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy. Budowa każdej ze stosowanych cieczy została potwierdzona analizą NMR. Jako kwasy Lewisa stosowano trifluorometanosulfoniany i chlorki itru, iterbu, magnezu, cynku oraz litu. Otrzymane układy zastosowano w cykloaddycji cyklopentadienu z dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu i ketonem etylowo-winylowym.

Określono wpływ rodzaju kationu cieczy jonowej z anionem bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowym, wpływ położenia podstawnika metylowego w pierścieniu pirydyniowym kationu cieczy z anionem $[NTf_2]$ oraz wpływ budowy anionu cieczy z kationem N-butylo-3-metylopirydyniowym na przebieg cykloaddycji pomiędzy cyklopentadienem a wymienionymi dienofilami. Przeprowadzono badania kinetyczne reakcji. Wyznaczono stałe szybkości reakcji i energie aktywacji.

W celu wyjaśnienia zależności pomiędzy szybkością reakcji Dielsa-Aldera oraz stereoselektywnością cykloaddycji a właściwościami fizykochemicznymi cieczy jonowych, stosowanych, jako środowisko reakcji, wyznaczono właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych: gęstość, lepkość dynamiczną, napięcie powierzchniowe. Znając wartości napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury wyznaczono nadmiarową entropię i energię powierzchniową. Wyznaczono korelacje pomiędzy tymi wielkościami a stałymi szybkości reakcji oraz stereoselektywnością cykloaddycji. Wyznaczono także temperatury rozkładu cieczy jonowych. Większość tych wielkości, dla stosowanych w pracy cieczy pirydyniowych nie była znana w momencie rozpoczęcia badań.

W reakcjach prowadzonych w układach katalitycznych wyznaczono optymalne stężenie katalizatora, pozwalające otrzymać pożądane pochodne norbornenu z wysoką wydajnością w krótkim czasie. Zbadano wpływ katalizatora i cieczy jonowej na przebieg cykloaddycji. Najaktywniejsze układy katalityczne zbadano pod kątem stabilności w warunkach recyklingu. Dokonano porównania dwóch metod wydzielania produktów po



reakcji, tj. metody destylacji pod obniżonym ciśnieniem z metodą ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym. Najaktywniejsze w reakcji otrzymywania *endo*-, *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu były układy katalityczne złożone z cieczy jonowej z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym i trifluorometanosulfonianu magnezu. Z kolei w cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego do cyklopentadienu najaktywniejsze okazały się układy katalityczne złożone z chlorku itru i cieczy jonowych: bis(trifluorometylosulfonylo)imidku lub trifluorometanosulfonianu N-butylo-3-metylopyrydyniowego.



II WSTĘP

Ciecze jonowe (Ionic Liquids), uważane za rozpuszczalniki nowej generacji, to sole zbudowane z organicznego kationu i nieorganicznego lub organicznego anionu o temperaturze topnienia do 100°C. Często są one cieciami już w temperaturze pokojowej (room-temperature ionic liquids). Tak ogólna definicja opiera się o charakterystyczną dla materiału temperaturę topnienia i wskazuje na budowę jonową związku, ale nie precyzuje konkretnego składu i innych własności. Dawniej związki te określano mianem „molten salts”, czyli dosłownie stopione sole.

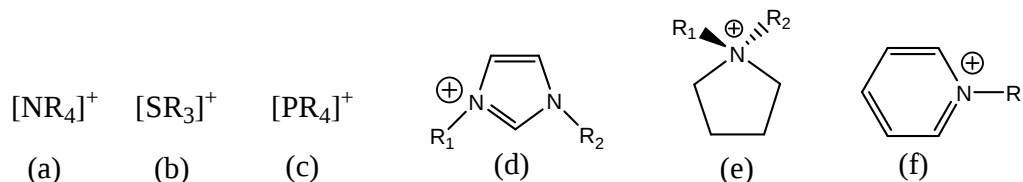
Pierwsze informacje o zastosowaniu cieczy jonowej – azotanu etyloamoniowego pochodzą z 1914 roku [1]. W latach 70. zainteresowanie tymi związkami wzrosło, ze względu na zastosowanie ich w produkcji baterii głowic jądrowych [2]. Stosowane wówczas chloroglinianowe ciecze jonowe miały ograniczony zakres użytkowania. Ze względu na wysokie temperatury topnienia ich użytkowanie wymagało pracy w wyższych temperaturach – powyżej temperatury topnienia. Z tego powodu Wilkes i inni zainicjowali badania nad cieciami jonowymi, które można stosować w szerszym zakresie temperatur [3, 4].

W kolejnych latach pojawiały się doniesienia o nowych cieczech jonowych, stabilnych w atmosferze powietrza, takich jak tetrafluoroborany 1-butylo-3-metylomidazoliowe i heksafluorofosfoniany 1-butylo-3-metyloimidazoliowe [5]. Korzystniejsze w zastosowaniu okazały się ciecze z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym [6]. Związki te słabiej koordynują kationy i w reakcjach z katalizatorami nie konkurują z substratami o miejsce aktywne. Nadal otrzymuje się coraz to nowe ciecze jonowe z innymi anionami np. ciecze tris(perfluoroalkilo)trifluorofosforanowe [7].

Obecnie wiadomo, że ciecze jonowe rozpuszczają enzymy, wiele związków organicznych i nieorganicznych, co predysponuje je jako rozpuszczalniki w wielu reakcjach chemicznych [2]. Ze względu na rozpuszczalność związków metali ziem rzadkich stwarzają one nowe możliwości katalityczne. Ciecze jonowe pełnią przy tym rolę środowiska reakcji, zastępując klasyczne rozpuszczalniki organiczne.

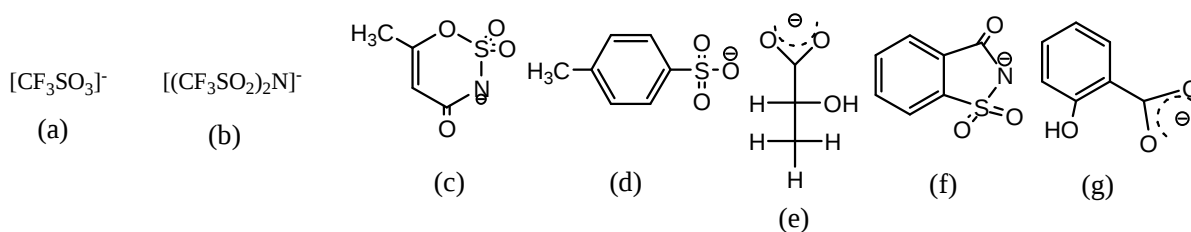
Ciecze jonowe dzieli się na grupy, stosując kilka kryteriów. Jednym z nich jest stan skupienia w temperaturze pokojowej. Ciecze jonowe o temperaturze topnienia około 100°C określane są jako ionic liquids (ILs), natomiast istniejące w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej to „room temperature ionic liquids” (RTIL) [8].

Najczęstszym kryterium podziału jest jednak rodzaj kationu (Rys. 1). Wyróżnia się więc ciecze jonowe z kationem: amoniowym (a), sulfoniowym (b), fosfoniowym (c), 1,3-dialkiloimidazoliowym (d), 1,1-dialkilopirolidyniowym (e) lub 1-alkilopirydyniowym (f).



Rys. 1. Przykłady kationów wchodzących w skład cieczy jonowych

Innego podziału cieczy jonowych dokonuje się biorąc za podstawę budowę anionu. Mogą to być proste aniony nieorganiczne, np. Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} bądź kompleksowe, np. BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- albo o bardziej złożonej budowie, powstałe przez połączenie dwóch lub więcej pojedynczych anionów kompleksowych Al_3Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Fe_2Cl_7^- . Drugą grupę tworzą ciecze z anionem organicznym. Najczęściej są to aniony (Rys. 2): trifluorometanosulfonianowy (a), bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy (b), acesulfamianowy (c), tosyłanowy (d), mleczanowy (e), sacharynianowy (f) lub salicylanowy (g).



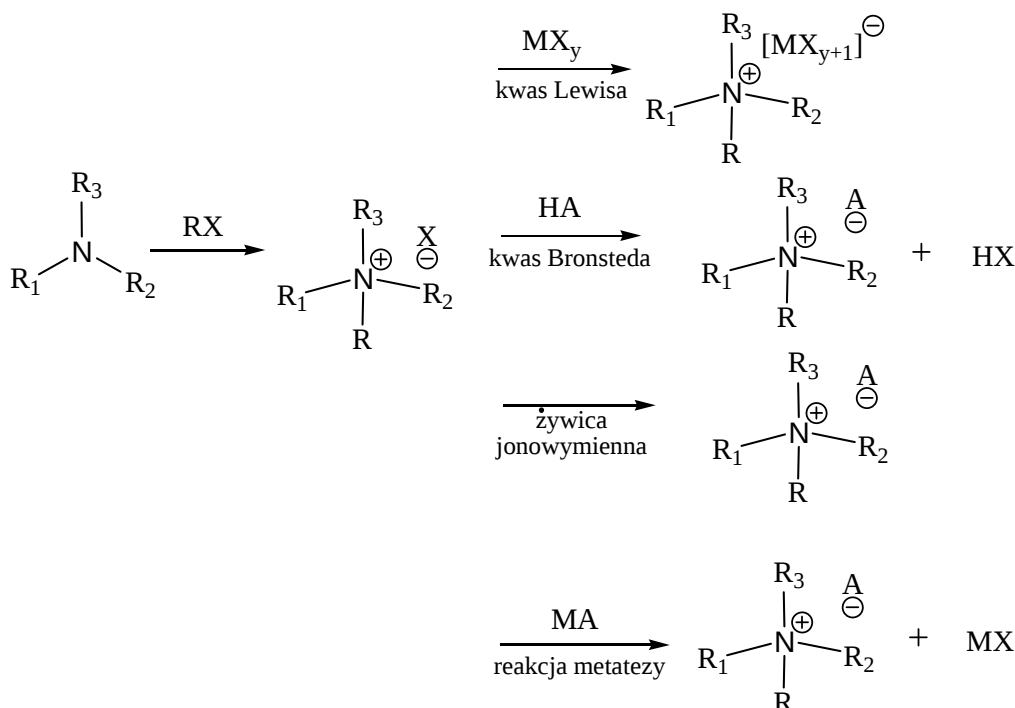
Rys. 2. Przykłady anionów wchodzących w skład cieczy jonowych

III CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Ciecze jonowe

1.1. Otrzymywanie cieczy jonowych

Ciecze jonowe można otrzymać kilkoma metodami. Pierwsza polega na utworzeniu soli o kationie z odpowiednimi podstawnikami i następnie wymianie anionu. Drugi etap syntezy może być prowadzony na drodze reakcji z kwasem Lewisa [3, 9, 10, 11], kwasem Brønsteda [7, 12], żywicą jonowymienną [13] lub jako reakcja metatezy (Rys. 3).



Rys. 3. Otrzymywanie amoniowych cieczy jonowych metodą dwuetapową

Synteza jednoetapowa polega na reakcji aminy z czynnikiem czwartorzędującym. Temperatura reakcji oraz czas jej prowadzenia uzależnione są od reaktywności halogenku alkilowego. Także rodzaj halogenku alkilowego ma wpływ na szybkość reakcji. Najbardziej aktywne są jodki, mniej bromki i chlorki alkilowe, bo reakcja zachodzi według mechanizmu S_N2 . Zwiększenie szybkości reakcji z czynnikiem czwartorzędującym można uzyskać stosując podwyższoną temperaturę reakcji [14] lub ultradźwięki [15]. Znacznie skraca się czas reakcji prowadzonej w reaktorze mikrofalowym [16, 17, 18, 19]. Przykładem mogą być reakcja: 1-etyloimidazolu z trifluorometanosulfonianem metylu [20], trialkiloaminy z tosyłanem metylu [21], trifenylfosfiny z tosyłanem oktylowym [22], różnych halogenków alkilowych (chlorków, bromków i jodków) z pirydyną [23] lub 1-metylopirolidyną [24].

W syntezie tej samej cieczy jonowej produkt może mieć inne właściwości fizyczne i chemiczne, w zależności od czystości. Zanieczyszczeniami są najczęściej aniony halogenkowe, stosowane w syntezie związki organiczne lub woda [25]. Lotne nieprzereagowane substraty, jak np. chlorek butylu można usunąć przez destylację. Mniej lotne, tj. N-metyloimidazol usuwa się przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. Nawet hydrofobowe cieczy jonowe mogą zawierać pewną ilość wody [26]. Do oznaczania zawartości wody w cieczach jonowych stosuje się miareczkowanie metodą Karla-Fishera,



choć duże ilości wody można zaobserwować także na widmie $^1\text{H NMR}$. Usunięcie wody jest często trudne ze względu na tworzenie się wiązań wodorowych. Jej obecność zmniejsza gęstość i lepkość cieczy, może też powodować zmianę właściwości chemicznych. W przypadku cieczy z anionem PF_6^- woda powoduje rozpad anionu z utworzeniem HF . Ciecze jonowe osusza się, najczęściej ogrzewając i ciągle mieszając pod próżnią. Zanieczyszczenia mogą pochodzić również od rozpuszczalników stosowanych podczas ekstrakcji np. produktów ubocznych, z roztworów cieczy jonowych przy ich otrzymywaniu w reakcji metatezy. Związki te usuwane są przez proste odparowanie, najczęściej pod zmniejszonym ciśnieniem. Często, jak w przypadku surowców, np. soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych wyjściowy substrat ma wysoką temperaturę wrzenia i jego usunięcie sprawia problemy.

Halogenki, które powstają podczas dwuetapowej syntezy usuwa się przez przemycie cieczy wodą. Etap przemycania, zwłaszcza w przypadku cieczy rozpuszczalnych w wodzie, poprzedza się rozpuszczeniem jej w rozpuszczalniku organicznym, np. chloroformie, dichlorometanie, eterze dietylowym [27]. Halogenki często wpływają niekorzystnie na przebieg reakcji prowadzonych w cieczach jonowych, ponieważ zajmują pozycje ligandów metali przejściowych w związkach kompleksowych. Ich obecność zmniejsza aktywność związków metali jako katalizatorów, np. w reakcji uwodornienia [28]. Należy zatem oznaczać zawartość halogenków w cieczach jonowych. Do wyznaczania zawartości chlorków można stosować następujące metody: miareczkowanie roztworem AgNO_3 [29], chromatografię jonową [30], za pomocą spektrometru masowego z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) [31] lub jonizacji przez rozpylanie w polu elektrycznym (ESI) [32].

Ciecze jonowe z anionem trifluorometanosulfonianowym można otrzymać przez bezpośrednie alkilowanie amin, fosfin lub związków heterocyklicznych trifluorometanosulfonianem metylu bądź etylu [33, 34]. Zastosowanie takiej metody otrzymywania cieczy jonowych pozwala uzyskać produkt o wysokiej czystości, bezwodny i pozbawiony halogenków. Wysoka czystość cieczy jonowej jest niezbędna, kiedy ma być ona wykorzystywana w elektrochemii [35].

1.2. Właściwości cieczy jonowych

Ciecze jonowe stały się przedmiotem badań ze względu na specyficzne właściwości. Zalicza się do nich, m. in. bardzo niską prężność par, a więc praktycznie nielotność nawet w wysokich temperaturach i pod obniżonym ciśnieniem. Dzięki temu są alternatywą dla



powszechnie stosowanych lotnych rozpuszczalników organicznych. Do ich stosowania zachęca szeroki zakres temperatur, w którym istnieją w stanie ciekłym. Może on sięgać nawet temperatury topnienia -80°C do temperatury rozkładu, często wyższej niż 400°C . Temperatura rozkładu cieczy jonowej wzrasta nieznacznie wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych kationu. Znacznie większy wpływ na tę temperaturę ma rodzaj anionu, z jakiego zbudowana jest dana ciecz jonowa. Na przykładzie cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym wykazano, że najbardziej stabilne termicznie są ciecze z anionem $[\text{NTf}_2]$ [36], a temperatura rozkładu obniża się dla poszczególnych anionów następująco: $[\text{NTf}_2] > [\text{BF}_4] > [\text{PF}_6] > [\text{Cl}]$.

Tak duża stabilność termiczna umożliwia prowadzenie reakcji w różnych warunkach, bez ryzyka utraty rozpuszczalnika lub zachodzenia niekorzystnych reakcji ubocznych (rozkładu). Przykładem cieczy jonowych o tak korzystnych właściwościach są sole fosfoniowe. Jedyną ich wadą jest możliwość przekształcenia w obecności tlenu do tlenków fosfoniowych [37] lub hydroliza w środowisku wodnym, gdzie aniony PF_6^- tworzą PO_4^{3-} i HF [38]. Ciecze jonowe wykazują podatność na działanie czynników utleniających takich jak KMnO_4 , co stanowi niewątpliwie ich wadę [39]. Zasadniczą zaletą jest jednak zdolność rozpuszczania związków organicznych, nieorganicznych, a nawet polimerów. Daje to wielkie możliwości zastosowania w syntezie chemicznej.

Właściwości fizyczne i chemiczne cieczy jonowych łączy się z budową kationu i anionu. Zazwyczaj ciecze jonowe są cięższe od wody. Większa lepkość cieczy jonowych (od 10 do 1000 cP w temperaturze pokojowej) w porównaniu z tradycyjnymi rozpuszczalnikami może stwarzać problemy z dyfuzją rozpuszczonych w nich cząsteczek.

Także rozpuszczalność cieczy jonowych jest zależna od ich budowy [40]. Generalnie ciecze jonowe rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych a nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Zazwyczaj to rodzaj anionu ma większy wpływ na rozpuszczalność danej cieczy jonowej, ale rozpuszczalnością można sterować również przez modyfikację budowy kationu (zmieniając długość łańcuchów alkilowych). Im dłuższe są łańcuchy alkilowe w obrębie kationu tym mniej polarna jest ciecz jonowa.

Największą korzyścią płynącą z użycia cieczy jonowej w procesie chemicznym jest możliwość zaprojektowania związku o pożądanych właściwościach fizycznych i chemicznych, przez odpowiedni dobór kationu i anionu [41]. Takie ILs nazywane są *Task Specific Ionic Liquids* (TSILs). Ogromna ilość kombinacji kationów i anionów daje duże



możliwości wyboru odpowiedniej cieczy o określonych właściwościach. Metody otrzymywania cieczy jonowych nie są przy tym skomplikowane.

Ze względu na bardzo dużą liczbę możliwych do otrzymania cieczy jonowych nie można jednoznacznie określić ich toksyczności. Stwierdzono na podstawie prowadzonych badań, że ciecze jonowe z kationami amoniowymi, pirydyniowymi i imidazoliowymi działają toksycznie na różne szczepy bakterii i grzybów. Wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych zlokalizowanych na kationie, wzrasta ich toksyczność. Zatem większa hydrofobowość cieczy jonowych objawia się większą toksycznością względem mikroorganizmów. Spowodowane to jest absorpcją jonów na powierzchni międzyfazowej błony komórkowej i wody [42].

1.3. Zastosowanie cieczy jonowych

W zależności od zdolności koordynacyjnych anionu i reaktywności kationu ciecze jonowe mogą pełnić w reakcjach chemicznych rolę medium reakcyjnego i jednocześnie katalizatora. Spotyka się również informacje o możliwości zastosowania cieczy jonowych, jako aktywatorów katalizatorów w reakcjach katalizowanych związkami metali przejściowych i ziem rzadkich. Ciecze rozpuszczają prekursory katalizatora i mogą go aktywować stając się jednym z ligandów [43, 44, 45, 46].

Powszechnie ciecze jonowe są stosowane jako rozpuszczalniki (środowisko reakcji), ze względu na specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak: bardzo niska prężność par, bardzo dobre rozpuszczanie związków organicznych, nieorganicznych i polimerowych. Ciecze jonowe wraz z wodą, perfluoroalkanami, związkami w stanie nadkrytycznym, związkami ze źródeł bioodnawialnych (bioetanol, bioestry) są w grupie najczęściej stosowanych rozpuszczalników [47]. W wielu przypadkach zastępują stosowane wcześniej konwencjonalne rozpuszczalniki molarne. Ich użycie pozwala uzyskać wyższe wydajności i selektywności przemiany do pożądanego produktu, łatwiejsze staje się wydzielenie produktu, występuje możliwość znaczącego obniżenia temperatury reakcji.

Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują, że można stosować ILs jako fazę ruchomą w chromatografii cieczowej lub jako fazę stacjonarną w chromatografii gazowej [48, 49, 50] lub jako dodatki do farb, przyspieszające ich wysychanie [51].

Często wykorzystuje się zdolność cieczy jonowych do rozpuszczania związków o różnej strukturze. Dobra rozpuszczalność została zaobserwowana dla związków



polimerowych (jak celuloza [52], nawet takich jak fullereny [53] i innych nieorganicznych). Znane są przypadki wykorzystania selektywnego rozpuszczania metali, ich wyodrębniania z roztworów wodnych przy użyciu eterów koronowych [54], miedzi oraz rtęci z wykorzystaniem TSILs [55]. Może to okazać się skuteczną metodą oczyszczania ścieków.

Można wymienić wiele przykładów, przedstawiających przemysłowe zastosowanie cieczy jonowych. Najbardziej udanym, biorąc pod uwagę korzyści płynące z jego wprowadzenia, jest proces BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid) [56]. Instalacja przemysłowa została uruchomiona w 2002 roku przez koncern BASF w Ludwigshafen, w Niemczech. 1-metyloimidazol pełni tu funkcję nukleofilowego katalizatora oraz czynnika wiążącego powstający w procesie chlorowódór. Jego obecność ułatwia wyodrębnienie produktów głównych procesu – alkoksyfenylofosfin. Technologia stosująca ciecz jonową – chlorek 1-metyloimidazolu jest częścią linii produkcyjnej. Wcześniej do wiązania chlorowodoru stosowano trietyloaminę, jednak powstający produkt – chlorek trietyloamoniowy tworzył gęstą, trudno rozpuszczalną mieszaninę z produktem głównym, co wymagało stosowania reaktorów o dużej objętości. Od 2005 roku wykorzystuje się ten proces w syntezie leków.

Innym procesem jest technologia Difasol opracowana przez Francuski Instytut Ropy Naftowej. Polega on na dimeryzacji propenów i butenów do izoheksenów oraz izooktenów i jest modyfikacją wcześniej realizowanego procesu Dimersol X. Izohekseny i izookteny są ważnymi produktami w syntezie plastyfikatorów poli(chloru winylu). W procesie stosuje się katalizatory Zieglera Natty, które dzięki użyciu cieczy jonowej – chloroglinianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego mogą być stosowane wielokrotnie, bez utraty reaktywności. Rozpuszczając się w cieczy jonowej, są w niej immobilizowane i podczas wyodrębniania produktu nie następuje ich rozkład, jak miało to miejsce w procesie Dimersol X. Następstwem stosowania IL jest powstawanie układu dwufazowego: jedną fazę stanowi ciecz jonowa z katalizatorem i substratami, drugą produkty reakcji, co znacznie ułatwia ich wyodrębnianie. Pozwoliło to zmniejszyć objętość reaktora i zużycie energii. Wydajność procesu wynosi prawie 70%, a selektywność 95% [57]. Difasol jest bardzo ważnym procesem przemysłowym. Na świecie pracuje 35 instalacji, każda z nich produkuje od 20 do 90 tys. Mg/rok. Roczna produkcja dimeru wynosi 3,5 mln Mg [58].

Ciecze jonowe z kationem pirydyniowym stosowane są w wielu różnych reakcjach chemicznych, np. bis(tyfluorometylosulfonylo)imidki N-alkilopirydyniowe wymienione są w patencie [59] jako jeden z przykładów cieczy jonowych wykorzystywanych



w przedstawionym procesie syntezy metanolu lub/i eteru dietylowego. W innym patencie [60] wymienia się bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-3-metylopirydyniowy jako przykład cieczy jonowej wchodzącej w skład kompozycji stałego przewodzącego żelu, powstałego w wyniku polikondensacji cieczy jonowej z cząsteczkowym prekursorem, zawierającym co najmniej jedną grupę wodorotlenową lub karboksylową. Taki żel przewodzący aplikuje się w postaci przezroczystego jednorodnego materiału.

Pirydyniowe ciecze jonowe zwiększają szybkość katalizowanej aminami reakcji Morita–Baylis–Hillman [61]. Są środowiskiem reakcji lub/i katalizatorem estryfikacji typu Fischera [62]. Używa się ich również w procesie odsiarczania paliw [63] i w reakcjach alkilowania Friedela–Craftsa [64].

1.4. Polarność cieczy jonowych

Aby dokonać doboru odpowiedniego rozpuszczalnika konieczne jest zapoznanie się z jego właściwościami. Należy znać m. in. gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe, temperaturę rozkładu itp. Przy wyborze rozpuszczalnika dobrze jest posiadać również informację na temat jego polarności. Może ona, w zależności od prowadzonej reakcji przyspieszać ją lub hamować. W przypadku rozpuszczalników molekularnych, biorąc pod uwagę wartość momentu dipolowego określa się czy są polarne bądź niepolarne. Natomiast chcąc dokonać podziału rozpuszczalników ze względu na ich właściwości chemiczne analizuje się czy posiadają one w strukturze cząsteczki wolne atomy wodoru – wówczas są to rozpuszczalniki protonowe. Jeśli nie posiadają w strukturze łatwo odszczepialnych protonów należą do grupy rozpuszczalników aprotonowych.

W przypadku cieczy jonowych określenie natury rozpuszczalnika jest bardziej skomplikowane. Należy uwzględnić oddziaływania coulombowskie, oddziaływania typu dipol-dipol indukowany, siły kohezji, ale też kwasowość bądź zasadowość [65]. Pomocne okazują się empiryczne uniwersalne skale polarności. Jedną z nich jest uniwersalna skala zaproponowana przez Reichardta - E_T [66]. Polarność określa się poprzez określenie przesunięcia maksymalnych pasm absorpcji, charakterystycznych dla stosowanego w tej metodzie barwnika – 2,6-difenylo-4-(2,4,6-trifenylo-1-pirydino)fenolanu, zwanego barwnikiem Reichardta.

Solwatochromizm wynika tu z różnicy w liczebności jonów obojnaczych barwnika a postacią cząsteczki w stanie wzbudzonym, wywołanej przez otoczenie w jakim znalazł się ten barwnik



[67]. Zmiana długości fali, przy której pojawia się maksymalne pasmo absorpcji związane jest z przeniesieniem ładunku i w przypadku tego barwnika może występować w granicach $\lambda_{\max} = 810$ nm w eterze difenyłowym do $\lambda_{\max} = 453$ nm w wodzie. Położenie maksymalnego pasma absorpcji uzależnione jest od własności protonodonorowych rozpuszczalnika do fenolanowego atomu tlenu. Wartość E_T oznacza molową energię stanu przejściowego barwnika (wyrażaną w $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Wartość tę wyznacza się znając długość fali, przy której występuje maksymalne pasmo absorpcji i wstawiając tę wartość do wzoru:

$$E_T = h \cdot c \cdot \nu_{\max} \cdot N_a = \frac{28951}{\lambda_{\max}}$$

gdzie: h – stała Plancka,

c – prędkość światła,

$\nu_{\max}$ – liczba falowa, dla której wystąpiło maksimum absorpcji promieniowania,

N_a – liczba Avogadro,

$\lambda_{\max}$ – długość fali, przy której wystąpiło maksimum absorpcji promieniowania.

Łatwiej posługiwać się skalą znormalizowaną, w której $E_T^N = 0,0$ dla trimetylosilanu, natomiast w przypadku silnie polarnej wody wartość $E_T^N = 1,0$. Wartość E_T^N wyznacza się dla badanego rozpuszczalnika korzystając ze wzoru:

$$E_T^N = \frac{E_T(30) - 30,7}{32,4}$$

Wartości E_T^N wyznaczono dla podstawowych imidazoliowych cieczy jonowych [68].

Parametry Kamleta-Tafta, wyznaczone w oparciu o znajomość liniowych funkcji energii solwatacji opisują inne właściwości rozpuszczalników. Jest nim π^* , będący miarą stosunku polarności do polaryzowalności rozpuszczalnika. Oblicza się go w oparciu o znajomość długości fali, przy której występuje maksymalne pasmo absorpcji barwnika – 4-nitrofenolu [69, 70, 71]. Znaną wartość podstawia się do wzoru:

$$\pi^* = \frac{\nu_{\max} - \nu_0}{s}$$



gdzie: $\nu_0 = 34,17$ – jest współczynnikiem regresji dla serii rozpuszczalników referencyjnych,

ν_{max} – liczba falowa, dla której wystąpiło maksimum absorpcji promieniowania,

$s = -2,41$ – określa intensywność pasm absorpcji.

Parametr α ma podobne znaczenie jak E_T , to znaczy jego wartość określa zdolności protonodonorowe rozpuszczalnika (HBD), jego kwasowość. Dla pary barwników: 4-nitrofenol (4-nf) i barwnik Reichardta (br) wyznacza się go z równania:

$$\alpha = \frac{\nu_{\max(br)} - \nu_{\max(4-nf)}}{6,24}$$

Z kolei zdolność do przyjęcia protonu, czyli właściwości protonoakceptorowe określa wartość parametru β . Wyznacza się go poprzez pomiar różnicy w solwatochromizmie pomiędzy 4-nitrofenolem (4-nf) a 4-nitroanizolem (4-na), zgodnie z równaniem:

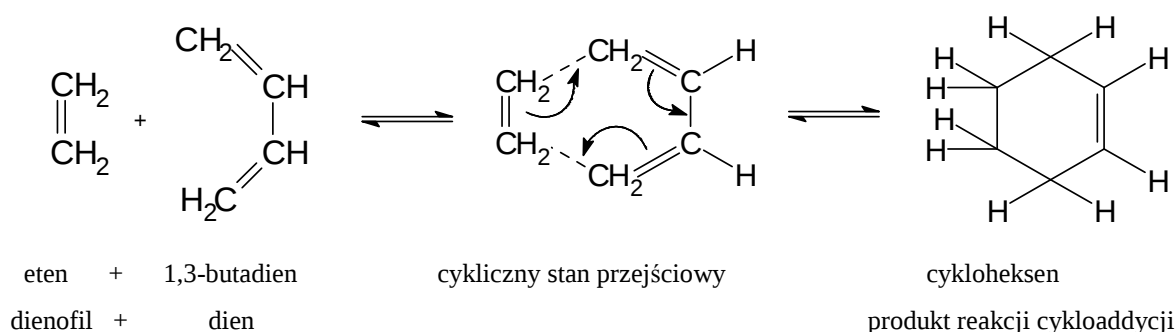
$$\beta = \frac{\nu_{\max(4-na)} - \nu_{\max(4-nf)} + 4,16}{2,8 \cdot 0,825}$$

gdzie $\nu_{\max(4-na)}$ i $\nu_{\max(4-nf)}$ to długości fal, przy których występują maksymalne pasma absorpcji dla wymienionych wcześniej barwników 4-nitrofenolu i 4-nitroanizolu. Wartości parametrów π^* , α , β wyznacza się z różnych wzorów w zależności od tego jakie barwniki stosuje się przy ich wyznaczaniu.

2. Reakcja Dielsa-Aldera

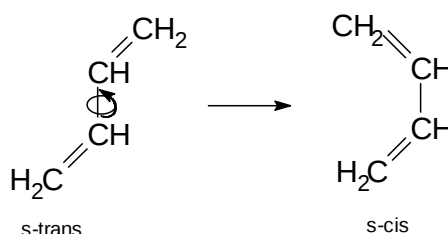
2.1. Podstawowe wiadomości dotyczące reakcji Dielsa-Aldera

Reakcja Dielsa-Aldera jest przykładem reakcji pericyklicznej, międzycząsteczkowej, w której dwie cząsteczki alkenów ulegają addycji, tworząc cykliczny produkt. Powstaje on przez jednoczesne zerwanie wiązań π w dienie i dienofilu i wytworzenie wiązań σ pomiędzy nimi (Rys. 4) [72].



Rys. 4. Mechanizm reakcji Dielsa-Aldera

W reakcji tej substraty nie są identyczne pod względem budowy. Jednym z nich jest związek zawierający sprzężony układ wiązań podwójnych (dien sprzężony), posiadający układ 4π elektronowy [73], np. cyklopentadien, izopren, 1,3-butadien, 1,3-cykloheksadien, 2-naftol, furan, antracen, itp. W przypadku dienów koniecznym warunkiem zachodzenia reakcji cykloaddycji jest odpowiednie rozmieszczenie w przestrzeni wiązań podwójnych. Konieczne jest przyjęcie przez cząsteczkę dienu konformacji cisoidalnej. Zachodzi rotacja wokół podwójnego wiązania (Rys. 5). Dieny, które nie mogą przyjąć tej konformacji, posiadają jakieś ograniczenia steryczne, przez co występują tylko w konformacji transoidalnej, nie ulegają reakcjom cykloaddycji. Reakcja Dielsa-Aldera zachodzi najefektywniej, gdy dien zawiera podstawniki oddające elektrony ($-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, itp.) [74].



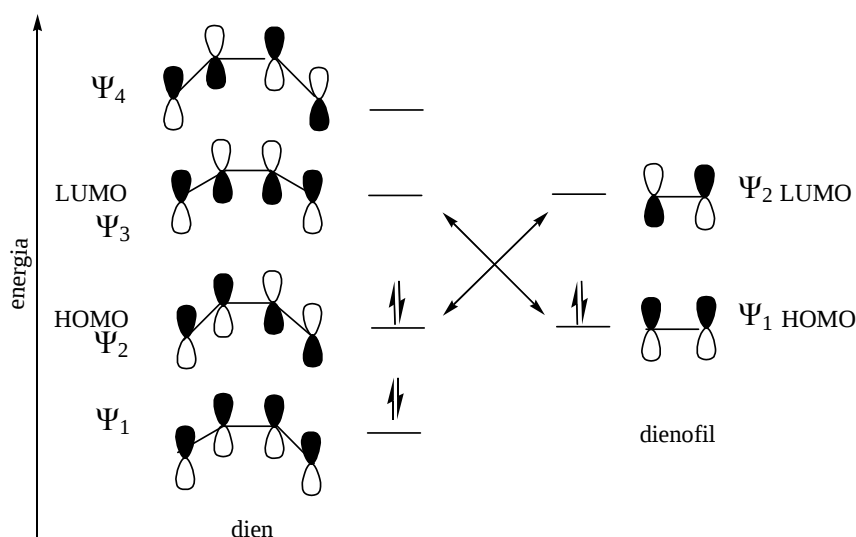
Rys. 5. Rotacja wokół pojedynczego wiązania w cząsteczce dienu, prowadząca do zmiany konformacji z s-trans na s-cis

Dienofil biorący udział w reakcji Dielsa-Aldera zawiera jedno wiązanie nienasycone, podwójne lub nawet potrójne, układ 2π elektronowy. Jeśli w cząsteczce dienofila znajduje się grupa wyciągająca elektrony (elektrofilowa), jak np. grupa karbonylowa, estrowa, eterowa, cyjanowa, nitrowa, fenyłowa, związek ten staje się podatniejszy na cykloaddycję [75]. Jego uaktywnienie w reakcji Dielsa-Aldera polega na polaryzacji wiązania $\text{C}=\text{C}$ przez podstawniki elektroakceptorowe. Popularnymi dienofilami są: akroleina, akrylany: metylu, etylu, butylu, α,β -nienasycone ketony: metylowo-winyłowy, etylowo-winyłowy, ponadto akrylonitryl, nitrostyren, bezwodnik maleinowy, estry kwasu maleinowego itp.

2.2. Mechanizm reakcji Dielsa-Aldera

Mechanizm reakcji cykloaddycji tłumaczy się teorią granicznych orbitali molekularnych. Podstawą teorii jest założenie, że dobrym przybliżeniem reaktywności danego związku lub fragmentu cząsteczki są własności pary orbitali granicznych HOMO/LUMO [76]. Orbital HOMO to najwyższy obsadzony elektronami orbital molekularny, natomiast LUMO to najniższy nieobsadzony przez elektrony orbital molekularny. Zostało to poparte kilkoma obserwacjami związanymi z teorią orbitali molekularnych:

1. Zajęte orbitale dwóch cząsteczek wzajemnie się odpychają.
2. Przeciwnie naładowane fragmenty, znajdujące się w obrębie tej samej lub dwóch innych cząsteczek wzajemnie się przyciągają.
3. Zajęte i niezajęte orbitale dwóch cząsteczek (zwłaszcza orbitale HOMO i LUMO) oddziałują ze sobą, co zwiększa reaktywność.



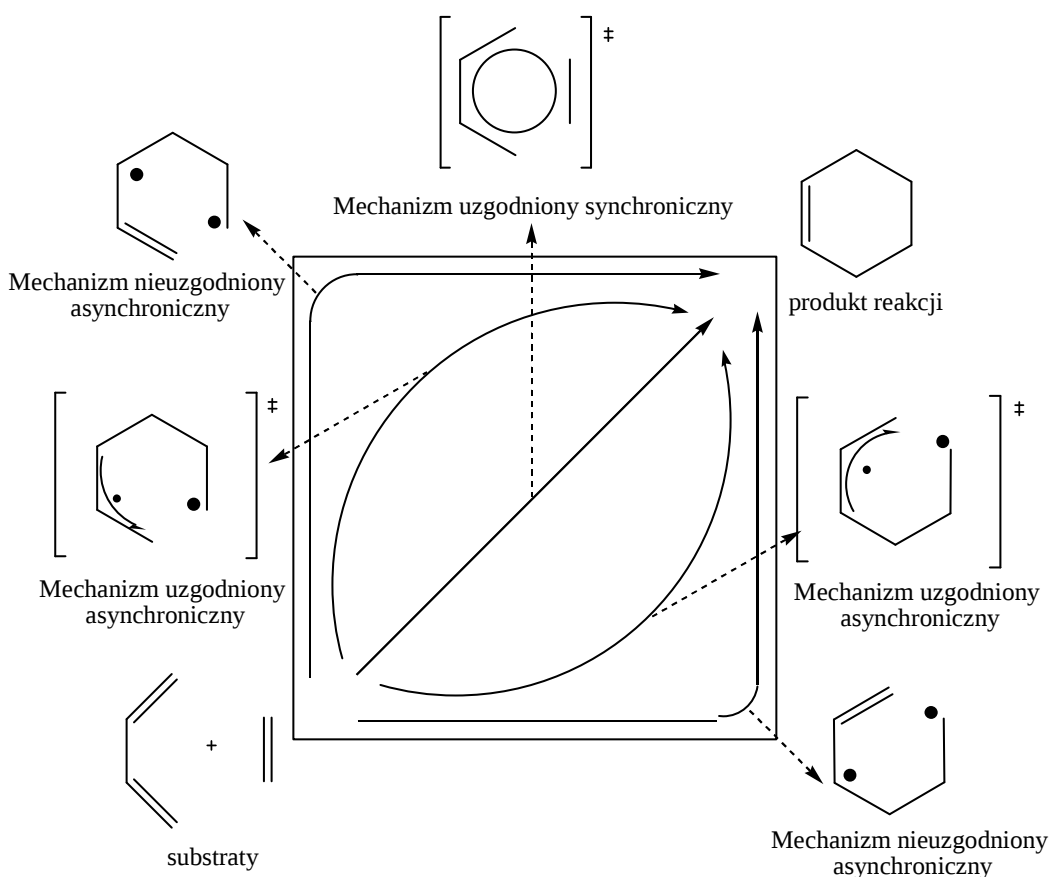
Rys. 6. Cykloaddycja butadienu i etenu z punktu widzenia orbitali molekularnych

Teoria orbitali granicznych, bazująca na tych spostrzeżeniach upraszcza zagadnienie reaktywności cząsteczek do badań interakcji pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO reagentów. Na Rys. 6 pokazano cykloaddycję butadienu i etenu z punktu widzenia orbitali molekularnych.

Określono reaktywność poszczególnych reagentów często stosowanych w reakcji Dielsa-Aldera [73]. Wyznaczono potencjał chemiczny, trwałość termodynamiczną, maksymalny ładunek, jaki może zostać zdelokalizowany w obrębie cząsteczki oraz całkowitą elektrofilowość. Biorąc pod uwagę wszystkie parametry sklasyfikowano substraty w trzech

grupach, spośród których pierwsza zawiera silne elektrofile. Tworzą ją dienofile bardzo reaktywne w reakcji cykloaddycji. Do drugiej należą substraty o słabszych właściwościach elektrofilowych. W trzeciej grupie znalazły się związki o charakterze nukleofilowym, czyli przeciwieństwa elektrofilu. Obliczono też różnicę potencjałów elektrofilowych par dienofil/dien. Po zestawieniu wyników okazało się, że pary substratów o wyższych różnicach potencjałów w rzeczywistości ulegały cykloaddycji z większą szybkością.

Reakcja Dielsa-Aldera jest reakcją, która wymaga pełnego nałożenia się orbitali π obu nienasyconych układów. Nie można powiedzieć, że istnieje pojedynczy mechanizm określający wszystkie reakcje Dielsa-Aldera (Rys. 7).



Rys. 7. Mechanizm reakcji Dielsa-Aldera [77]

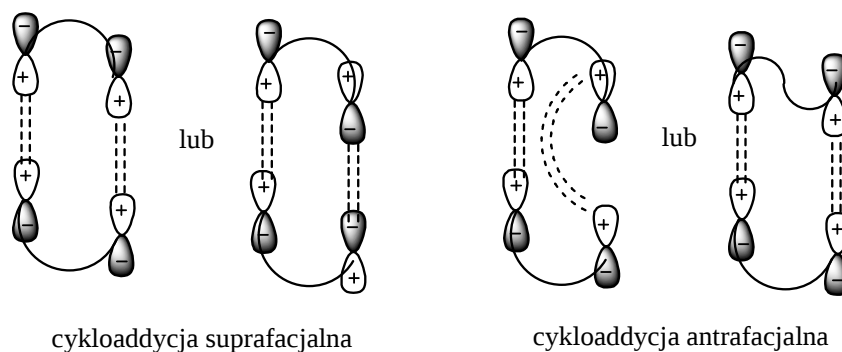
Mechanizm synchroniczny i symetryczny jest zwany inaczej uzgodnionym. Kiedy mówimy o reakcji, że przebiega w sposób uzgodniony, mamy na myśli to, że dochodzi do jednoczesnego zerwania wiązań podwójnych w obrębie obu reagentów, redystrybucji elektronów wewnątrz utworzonego w stanie przejściowym pierścienia i utworzenia nowych

wiązań sigma. Utworzone w stanie przejściowym wiązania mają taką samą długość i tę samą energię. Przykładem cykloaddycji tego typu jest reakcja pomiędzy butadienem i etylenem.

Mechanizm wieloetapowy (nieuzgodniony) i asymetryczny. Mechanizm tego typu dominuje w reakcjach, w których reagenty w stanie przejściowym istnieją w postaci rodnikowej. Często jedno wiązanie sigma pomiędzy substratami zostało już utworzone, podczas gdy drugie jeszcze nie. Rzeczywisty mechanizm jest kombinacją obu omówionych przypadków.

2.3. Stereochemia reakcji

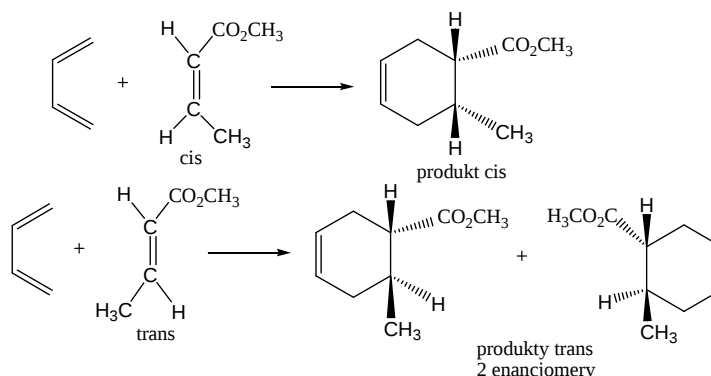
Stereochemia reakcji określona jest przez symetrię orbitali molekularnych. Żeby otrzymać produkt reakcji Dielsa-Aldera konieczne jest aby reagujące substraty były odpowiednio ułożone. Nowe wiązania chemiczne zostaną utworzone tylko wówczas, gdy zapewnione będzie odpowiednie oddziaływanie wiążące pomiędzy orbitalami π . Orbitale te muszą mieć określoną symetrię. Orbitale mogą oddziaływać na siebie w sposób suprafacjalny (oddziaływania wiążące występują pomiędzy płaszczyznami orbitali, znajdującymi się po tej samej stronie jednej z reagujących cząsteczek i tej samej stronie drugiej reagującej cząsteczki) lub antarafacjalny (oddziaływania wiążące występują pomiędzy płaszczyznami orbitali znajdującymi się po tej samej stronie jednej z reagujących cząsteczek i po przeciwnych stronach drugiej). Przedstawiono to na Rys. 8.



Rys. 8. Ułożenie orbitali cząsteczek ulegających cykloaddycji suprafacjalnej i antarafacjalnej

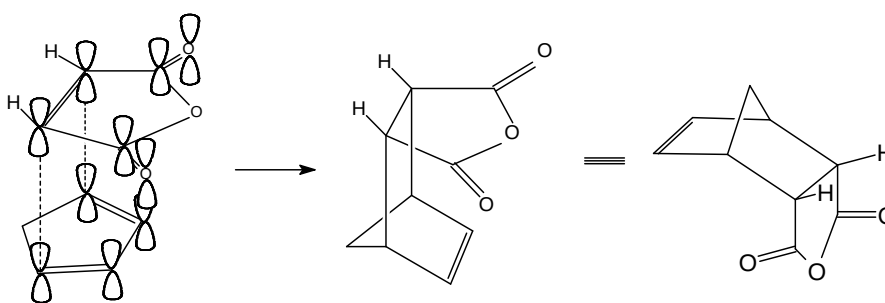
Zachowanie konfiguracji reagentów w produkcie wskazuje, że oba wiązania σ tworzą się równocześnie. Gdyby tak nie było, wówczas w stanie przejściowym, posiadającym już jedno nowe wiązanie, mogłaby następować rotacja wokół tego wiązania, zanim drugie wiązanie σ zostałoby utworzone, a stereospecyficzności nie udało by się wówczas zachować. Reakcja jest stereospecyficzna. Oznacza to, że jeżeli dienofil miał przed przyłączeniem do dienu

konfigurację *cis*, to taką samą konfigurację będzie miał produkt addycji (Rys. 9). Dienofil o konfiguracji *trans* utworzy addukt *trans*.



Rys. 9. Stereospecyficzność reakcji Dielsa-Aldera na przykładzie reakcji 1,3-butadienu z *cis*- oraz *trans*-krotonianem metylu

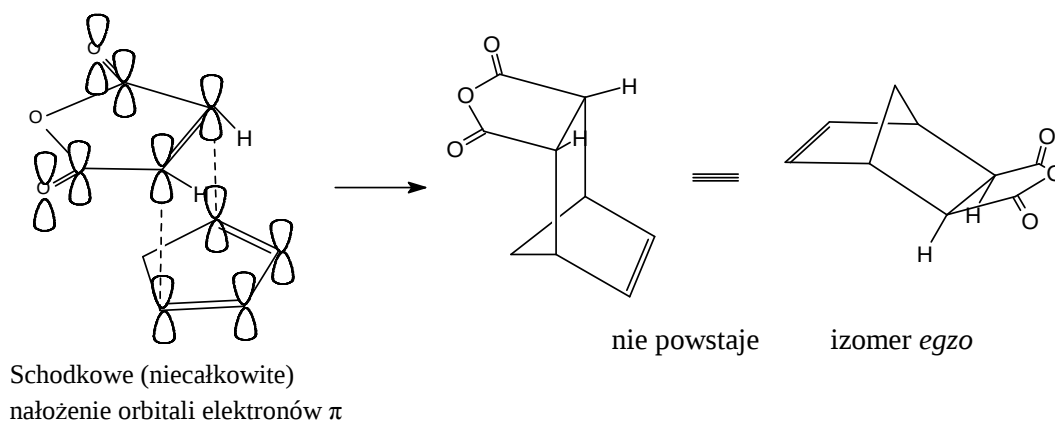
W reakcji cyklicznego dienu i dienofila, może powstawać więcej niż jeden izomer. Izomerem dominującym jest ten, który wymaga w stanie przejściowym maksymalnego nałożenia się orbitali elektronów π . Stan przejściowy dla utworzenia izomeru *endo* wymaga warstwowego ułożenia dienu bezpośrednio nad dienofilem (ułożenie sandwiczowe jak na Rys. 10). Dla utworzenia izomeru *egzo*, konieczne jest rozmieszczenie dienu i dienofila w pozycji tzw. schodkowej (Rys. 11).



Warstwowe (maksymalne)
nałożenie orbitali elektronów π

Izomer *endo*

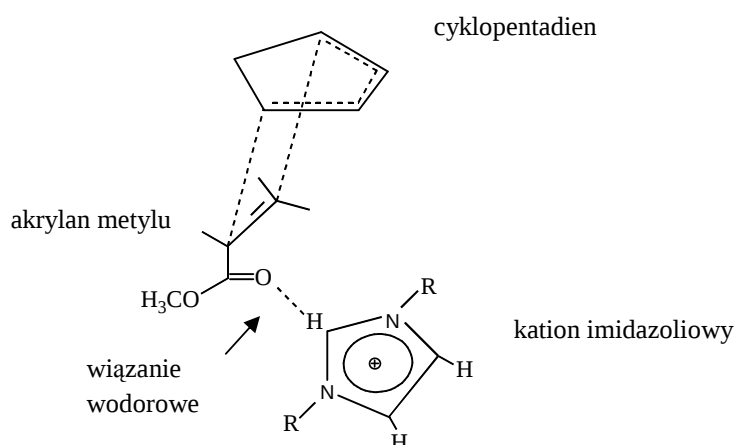
Rys. 10. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem a bezwodnikiem maleinowym – sandwiczowe ułożenie substratów



Rys. 11. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem a bezwodnikiem maleinowym – schodkowe ułożenie substratów

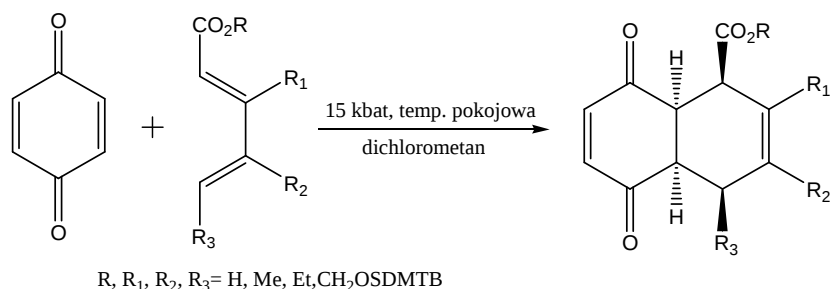
2.4. Wpływ parametrów na reakcję Dielsa-Aldera

Rozpuszczalniki posiadające zdolność tworzenia wiązań wodorowych mogą je tworzyć nie tylko w obrębie własnych cząsteczek, ale też z substratami. Badania wykazały, że oddziaływania tego typu z dienofilem mogą prowadzić do jego aktywacji. Utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy protonem pochodzącym od kationu rozpuszczalnika (IL) a tlenem grupy karbonylowej dienofila powoduje zwiększenie szybkości reakcji (Rys. 12) [78]. Także wymusi to powstanie w przewadze jednego z izomerów, co korzystnie wpłynie na stereoselektywność. Ciecze jonowe zbudowane z kationu zawierającego łatwo odszczepialny proton (protonowe amoniowe i imidazoliowe) i słabo koordynującego anionu tetrafluoroboranowego znacznie zwiększają selektywność reakcji w kierunku produktu *endo*.



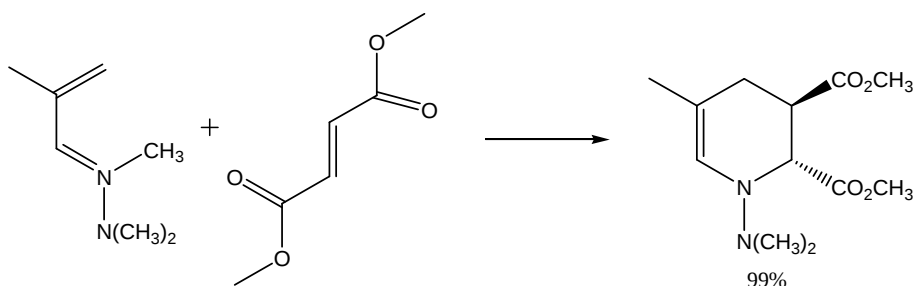
Rys. 12. Rola kationu rozpuszczalnika imidazoliowej cieczy jonowej w aktywowaniu dienofila w reakcji przyłączenia akrylanu metylu do cyklopentadienu

Szybkość reakcji Dielsa-Aldera można zwiększyć poprzez zastosowanie wysokiego ciśnienia [79]. Przez wysokie ciśnienie rozumie się tu wartości 0,1-2,0 GPa. Technika taka jest już stosowana zarówno w przemyśle jak i laboratoriach chemicznych. Przykładem może być reakcja p-benzochinonu z dienami, zawierającymi grupę estrową, prowadzona w temp. pokojowej pod ciśnieniem 1,5 GPa (Rys. 13). Gdyby nie zastosowano nadciśnienia, w celu zwiększenia szybkości cykloaddycji, np. przez podwyższenie temperatury, dominującymi produktami reakcji byłyby odpowiednie hydrochinony.

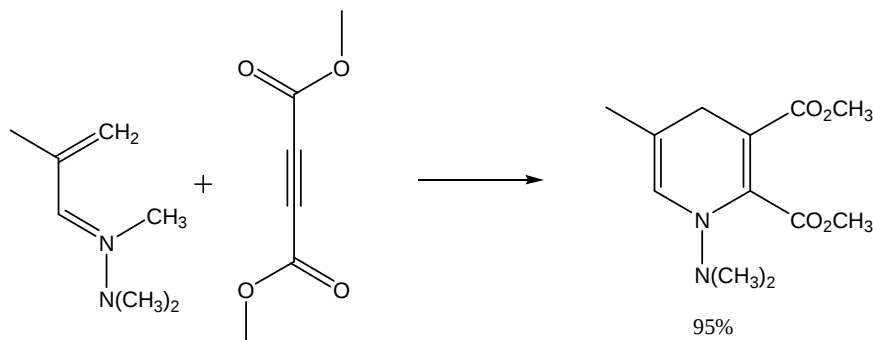


Rys. 13. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy benzochinonem a różnymi dienofilami

Zastosowanie ultradźwięków o częstotliwości 20 do 850 kHz również zwiększa szybkość reakcji Dielsa-Aldera. Jest to podobny efekt jak w przypadku zwiększenia ciśnienia. Ultradźwięki sprawiają, że zachodzi zjawisko kawitacji pęcherzyków gazu w fazie ciekłej, (formowanie się i rozpadanie mikropęcherzyków gazu wewnątrz fazy ciekłej, powodujące lokalne zwiększenie temperatury i ciśnienia. Przykładem cykloaddycji w obecności ultradźwięków są reakcje pomiędzy N-dimetylo-3-metylo-1-azadienem a dienofilami: estrem dimetylowym kwasu fumarowego (Rys. 14) lub estrem dimetylowym kwasu acetylenodikarboksylowego (Rys. 15) [80].



Rys. 14. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy N-dimetylo-3-metylo-1-azadienem i estrem dimetylowym kwasu fumarowego pod wpływem ultradźwięków



Rys. 15. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy N-dimetylo-3-metylo-1-azadieniem i estrem dimetylowym kwasu acetylenodikarboksylowego pod wpływem ultradźwięków

W wielu pracach próbowano ustalić optymalne warunki prowadzenia cykloaddycji Dielsa-Aldera. Badano wpływ temperatury, stężeń reagentów, środowiska reakcji (rozpuszczalniki). Szukano katalizatorów, rozpuszczalników, dzięki którym można by było uzyskać wyższe wydajności i selektywności przemiany do pożądanego produktu.

Odkrywcy reakcji przeprowadzili ją w środowisku wodnym. Była to cykloaddycja furanu do bezwodnika kwasu maleinowego [81]. Breslow i Rideout stwierdzili ponad 700 – krotny wzrost szybkości reakcji pomiędzy ketonem metylo- winylowym a cyklopentadieniem, prowadzonej w środowisku wodnym, w porównaniu z reakcją zachodzącą w izooktanie [82]. Wytłumaczyli to zjawisko silnym efektem hydrofobowym, wywołanym oddziaływaniem z dienem i dienofilem. Możliwość utworzenia wiązań wodorowych przez rozpuszczalnik z substratami powoduje wzrost stereoselektywności, głównie przez dodatkową aktywację dienofila [83, 84].

W latach 80. odkryto, że woda może w szczególny sposób wpływać na przebieg reakcji. W rozpuszczalnikach polarnych daje się zauważyć duży stopień uporządkowania i upakowania cząsteczek. Działają pomiędzy nimi siły wpływające na rozmieszczenie cząsteczek. W wodzie pomiędzy jej cząsteczkami tworzą się wiązania wodorowe. Kiedy cząsteczki o innej strukturze, a co za tym idzie polarności znajdują się w tym środowisku, wówczas oddziałują z cząsteczkami rozpuszczalnika we właściwy dla siebie sposób. To zachowanie nazwano efektem hydrofobowym, czyli skłonnością do agregacji cząsteczek niepolarnych w roztworze wodnym. Dążą one do zmniejszenia kontaktu z wodą i dlatego tworzą klastery, ugrupowania lub nawet oddzielne fazy, gdzie odległość pomiędzy nimi jest bardzo mała [85, 86]. Efekt hydrofobowy można zwiększyć stosując dodatki. Dzięki temu przyspiesza się również przebieg reakcji Dielsa-Aldera. To zdecydowało o zastosowaniu wody w miejsce rozpuszczalników organicznych. Grieco wraz ze współpracownikami badał



reakcje Dielsa-Aldera z udziałem różnych substratów w środowisku wodnym i innych rozpuszczalników [87, 88].

Z powodzeniem stosowano także wodne roztwory soli: LiCl, NaCl oraz LiClO₄ w eterze dietylowym [89]. Zastosowano również środowisko bezwodnego eteru dietylowego, zawierającego trifluorometanosulfonian litu. Ten układ okazał się skuteczny w otrzymaniu produktu z wysoką wydajnością i selektywnością [90].

Reakcja Dielsa-Aldera może przebiegać również w warunkach bezrozpuszczalnikowych [91]. W tym wypadku cyklopentadien wytwarzano bezpośrednio w kolbie reakcyjnej. Cyklopentadien ulega dimeryzacji już w temperaturze pokojowej a forma monomeru może być zachowana tylko w niskich temperaturach. Wygodna metoda jego otrzymywania polega na krakingu termicznym dimeru. Reakcja cyklopentadienu z estrem dietylowym kwasu acetylenodikarboksylowego zachodziła szybko i już po 12 minutach otrzymano produkt z wydajnością 88%. Stosowano również inne stabilne termicznie dienofile.

2.5. Ciecze jonowe jako środowisko reakcji Dielsa-Aldera

Reakcję kondensacji Dielsa-Aldera badano też w środowisku cieczy jonowych. Prowadząc reakcję cyklopentadienu z ketonem metylo-etylowym stwierdzono, że w obecności azotanu(V) etyloamoniowego uzyskuje się produkt z taką samą wydajnością i selektywnością jak w środowisku wodnym [92]. Azotan(V) etyloamoniowy (IL), jako związek silnie polarny, pozwala uzyskać wysoką wydajność w reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu. Wydajność ta jest wyższa w porównaniu do innych niepolarnych rozpuszczalników organicznych [78]. Przez analogię do efektu hydrofobowego tłumaczy się to efektem solwofobowym.

Badano przebieg tej reakcji również w obecności tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego oraz szeregu innych cieczy jonowych: chloranu(VII) 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim][ClO₄], trifluorometanosulfonianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [emim][OTf], azotanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [emim][NO₃] oraz heksafluorofosfonianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [emim][PF₆] [93]. W temperaturze 25°C najwyższy stosunek izomeru *endo* do *egzo* (86:14) wystąpił w reakcji prowadzonej w [bmim][BF₄] i był zbliżony do selektywności uzyskiwanej w środowisku metanolu (87:13), etanolu (81:19) lub acetonu (79:21) [94]. Stwierdzono również, że selektywność obniżała się wraz ze wzrostem stężenia substratów i temperatury reakcji.



Wyniki badań Kumara wskazują, że reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanami przebiega szybciej w środowisku wodnym niż w cieczach jonowych [95]. Taki wniosek wynikał z wyznaczonych stałych szybkości reakcji cyklopentadienu (1) z dienofilami: akrylanem metylu (2a), etylu (2b) i butylu (2c). Reakcje prowadzono w szeregu rozpuszczalników: wodzie, tetrafluoroboranie etylometyloimidazoliowym [emim][BF₄] i butylometyloimidazoliowym [bmim][BF₄], heksafluorofosforanie butylometyloimidazoliowym [bmim][PF₆]. We wszystkich reakcjach (Tabela 1) najwyższą szybkość reakcji uzyskano w środowisku wodnym.

Tabela 1. Stałe szybkości reakcji cyklopentadienu z akrylanami w środowisku różnych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Stała szybkości reakcji $k_2 \cdot 10^5$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·h ⁻¹]		
	1 + 2a	1 + 2b	1 + 2c
woda	24,1	7,9	5,7
[emim][BF ₄]	5,9	5,7	5,2
[bmim][BF ₄]	4,5	3,9	3,4
[bmim][PF ₆]	3,9	3,3	3,1

Pozostaje to w sprzeczności z wnioskami innych grup badawczych [96]. Wydajności i selektywności reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem w środowisku: wody, [bmim][BF₄], [bmim][PF₆] oraz 5 M LDPE (roztworu LiClO₄ w eterze dietylowym) wskazują, że to LDPE jest najlepszym środowiskiem reakcji. W każdej cykloaddycji w środowisku cieczy jonowych produkt powstaje z wyższą wydajnością i selektywnością niż w wodzie (Tabela 2).

Tabela 2. Wydajności i selektywności reakcji cyklopentadienu z akrylanem etylu w różnych rozpuszczalnikach i temperaturach

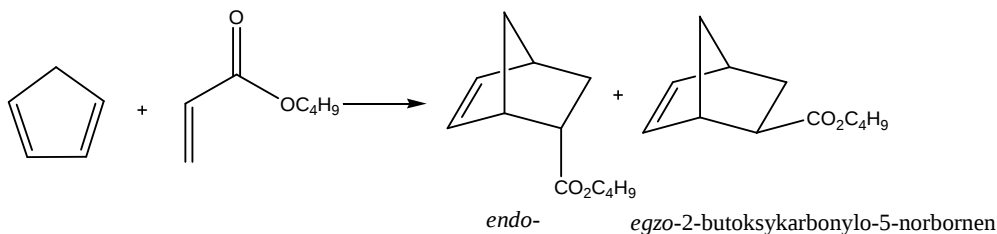
Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Selektywność [endo:egzo]
woda	20	1	30	3,5:1
5M LDPE	20	1	61	8,0:1
[bmim][PF ₆]	20	1	36	8,0:1
[bmim][BF ₄]	-15	24	99	5,0:1

Autorzy ci wykazali ponadto, że ciecze jonowe są lepszymi rozpuszczalnikami niż LDPE. Wynika to z takich ich właściwości jak: szeroki zakres temperatury, w których mogą być

stosowane, możliwości obniżenia ciśnienia w czasie wydzielania produktu, niepalności i nielotności.

W układzie dwufazowym prowadzono również reakcje cyklopentadienu z akrylanem metylu w obecności cieczy jonowych z anionami: tetrafluoroboranowym, azotanowym(V), heksafluorofosforanowym, chloranowym(VII) i kationem imidazoliowym [97].

Jako rozpuszczalniki w reakcji Dielsa-Aldera stosowano też roztwory o niskiej temperaturze topnienia, złożone z cukrów, mocznika i soli nieorganicznych [98]. Ich pozytywną cechą jest brak toksyczności, pochodzenie ze źródeł odnawialnych i niska prężność par. Najwyższą wydajność uzyskano stosując roztwór mannitol/DMU/NH₄Cl i glukoza/DMU/NH₄Cl (Tabela 3). Najwyższą selektywność przemiany pomiędzy akrylanem butylu a cyklopentadienem (Rys. 16) uzyskano w obecności roztworu: glukoza/mocznik/sól nieorganiczna.



Rys. 16. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem butylu

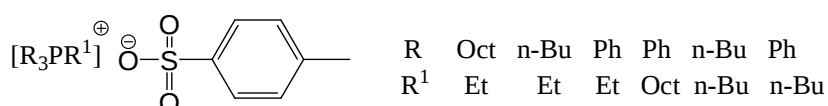
Tabela 3. Wydajność i selektywność reakcji cyklopentadienu z akrylanem butylu w środowisku różnych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Temperatura reakcji [°C]	Wydajność [%]	<i>endo:egzo</i>
Maltoza/DMU/NH ₄ Cl (50:40:10)	83	80	80:20
Laktoza/DMU/NH ₄ Cl (60:30:10)	88	72	68:32
Mannitol/DMU/NH ₄ Cl (50:40:10)	89	92	78:22
Glukoza/ DMU/NH ₄ Cl (50:40:10)	75	93	72:28
Sorbitol/ DMU/NH ₄ Cl (70:20:10)	67	83	79:21

DMU- N,N-dimetylomocznik

Zastosowanie cieczy jonowej w miejsce klasycznego rozpuszczalnika reakcji Dielsa-Aldera najczęściej powoduje wzrost wydajności i selektywności. W wielu wypadkach ułatwia wydzielanie produktów reakcji. Przykładem jest układ chlorku choliny z MCl_2 , gdzie $M=Zn$ albo Sn . Produkt z przewagą izomeru *endo* tworzy oddzielną fazę. Do jego wydzielenia wystarcza jedynie dekantacja [99].

Tosylany fosfoniowe z różnymi grupami alkilowymi (Rys. 17) są stabilnymi termicznie rozpuszczalnikami, odpornymi na działanie powietrza. W reakcji Dielsa-Aldera izoprenu z akrylanem metylu po 24 godzinach od rozpoczęcia reakcji z wysoką selektywnością (99:1) uzyskiwano izomer *endo*. Cykloaddycję izoprenu do akrylanu metylu lub 1-buten-3-onu w tych rozpuszczalnikach prowadzono w zakresie temperatur 70-100°C. Po reakcji układ przemywano eterem dietylowym lub naftowym. Produkt oddestylowywano z cieczy jonowej lub wydzielano przez filtrację, dzięki temu rozpuszczalnik stosowano ponownie w kolejnej reakcji [100].



Rys. 17. Ciecze jonowe typu tosylianów fosfoniowych, stosowane w reakcjach Dielsa-Aldera

Rozpuszczalniki te testowano również w reakcji ketonu metyloowo-winylowego z cyklopentadienem [101]. Najwyższe selektywności (86:14) izomeru *endo* uzyskano w obecności dwóch pierwszych cieczy jonowych w temperaturze 0°C. W tosylenie etylotrioktylofosfoniowym cykloaddycja zachodziła z wydajnością ponad 90% i przy wysokim stosunku izomerów *endo:egzo* (80:20).

Tetrafluoroboran i heksafluorofosforan butylometyloimidazoliowy stosowano w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy furanem i grupą dienofili. Otrzymano szereg potencjalnych antagonistów receptora adenozyyny [102]. Związki te obecnie testuje się w leczeniu choroby Parkinsona.

2.6. Katalizatory reakcji Dielsa-Aldera

Kwasy Lewisa zwiększają szybkość reakcji Dielsa-Aldera [103]. Zgodnie z teorią kwasów i zasad Lewisa, cząsteczki lub jony zdolne do przyjęcia pary elektronowej z deficytem elektronowym wchodzą w reakcję z cząsteczkami nukleofilowymi (z nadmiarem

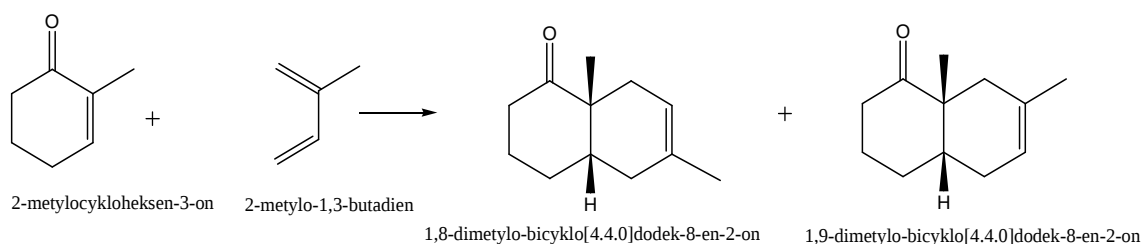
elektronów) tworząc wiązania chemiczne. Częsteczkami zdolnymi do przyjęcia pary elektronowej są kwasy Lewisa. Ich działanie w środowisku reakcji polega na zbliżaniu się do substratu (cząsteczek dienofila) i oddziaływaniu z grupami bogatymi w elektrony. W wyniku przyciągania następuje zmniejszenie gęstości elektronowej w obrębie dienofila. Wiązanie podwójne dienofila staje się słabsze. Prowadzi to do stanu, w którym dienofil jest bardziej podatny na reakcję z dienem i dlatego zachodzi ona z większą szybkością [104].

2.6.1. Katalizatory reakcji Dielsa-Aldera typu chlorków metali

Z powodzeniem w szeregu reakcji Dielsa-Aldera stosowano chlorki: AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 (Rys. 18) jako katalizatory. Znacznie skracając czas reakcji powodują one wzrost wydajności i selektywności przemiany do pożądaných produktów. Jednocześnie pozwalają prowadzić cykloaddycję w niższej temperaturze (Tabela 4) [105].

Tabela 4. Wydajność i selektywność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy 2-metylo-1,3-butadienem i 2-metylocykloheksen-3-onem w obecności katalizatora

	Temperatura [°C]	para/meta	wydajność	Czas reakcji [h]
Bez katalizatora	150	65:35	20	142
AlCl_3	25	97:3	97	17



Rys. 18. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy 2-metylo-1,3-butadienem i 2-metylocykloheksen-3-onem

Chlorki metali stosowano również w reakcjach z dienami o bardziej skomplikowanej budowie. Przykładem takiego dienu jest mircen (7-metylo-3-metyleno-1,6-oktadien). Cykloaddycję z akroleiną prowadzono w obecności kwasów Lewisa: chlorku glinu(III), żelaza(II), cynku(II) i miedzi(I) w temperaturze 60°C [106]. Najaktywniejszym katalizatorem był chlorek glinu. Stosując go otrzymano mieszaninę produktów z wydajnością 70%, przy



czym konwersja mircenu w kierunku cykloadduktów wynosiła 94%. Stosunek izomerów para do meta wynosił 91:9. Cykloaddukt para jest bardziej pożądanym izomerem. Stosuje się do produkcji perfum, leków i związków aktywnych biologicznie. Równie wysoką selektywność, wyrażoną stosunkiem izomerów para do meta 89:11, otrzymano w obecności chlorku cynku. Wydajność produktu cykloaddycji była niższa – 82% i była równa konwersji dienu. Najmniej aktywny był chlorek miedzi(I). Produkt otrzymano z wydajnością 85%, przy konwersji dienu 55%. O mniejszej aktywności w porównaniu z pozostałymi katalizatorami w tych badaniach świadczyła niższa selektywność przemiany. Stosunek izomerów para/meta wynosił jedynie 77:23 i był zbliżony do otrzymanego bez udziału katalizatora. W reakcji prowadzonej bez kwasów Lewisa konwersja dienu wynosiła jedynie 45%. Stosowane katalizatory można uporządkować w następujący szereg malejącej aktywności: $\text{AlCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}$.

Testowano też bromki i trifluorooctany dialkiloimidazoliowe jako katalizatory Lewisa w reakcji cyklopentadienu z aldehydem krotonowym w temperaturze -25°C . Rozpuszczalnikiem był dichlorometan. Otrzymano produkt *endo* z selektywnością 90:10. Wydajności nie były imponujące, rzędu 30-40%, jednak reakcja nie zachodziła bez obecności katalizatora [96].

Dogodnym środowiskiem reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu jest chlorek etylometyloimidazoliowy z AlCl_3 jako katalizatorem. Kwasowy rozpuszczalnik pozwalał uzyskać znacznie wyższą wydajność produktu w porównaniu z reakcjami w wodzie, etanolu, mikroemulsjach [107].

Pirydyniowe i imidazoliowe ciecze jonowe w obecności AlCl_3 jako kwasów Lewisa zwiększają selektywność reakcji Dielsa-Aldera w kierunku izomeru *endo*. Badania te wykonano dla reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu, metakrylanem metylu i krotonianem metylu w środowisku chlorku 1-butylopirydyniowego $[\text{C}_4\text{py}][\text{Cl}]$ i chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego $[\text{emim}][\text{Cl}]$, zawierających różne ilości AlCl_3 [108]. Najefektywniejszy był układ katalityczny złożony z 60 %mol AlCl_3 (względem cieczy jonowej) i chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, a stosunek pomiędzy izomerami *endo* i *egzo* wynosił 82:18.

Badano również układy katalityczne złożone z chlorku cynku i chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego w reakcji pomiędzy cyklopentadienem i różnymi dienofilami: akrylanem etylu, akroleiną, ketonem metylowo-winylowym, trans-aldehydem krotonowym, akrylonitrylem [109]. Najaktywniejsze były te, w których stosunek molowy katalizatora do



cieczy jonowej wynosił 2:1. Dla większości dienofili już po 10 minutach od rozpoczęcia reakcji produkty otrzymano z wydajnością około 90%, głównie izomer *endo*. Najwyższe selektywności zanotowano w reakcji cyklopentadienu z akroleiną (Tabela 5).

Tabela 5. Reakcja Dielsa-Aldera cyklopentadienu z różnymi dienofilami w układzie katalitycznym 2 mmole ZnCl_2 i 1 mmol $[\text{emim}][\text{Cl}]$

Dien	Dienofil	Czas reakcji	Wydajność [%]	Stereoselektywność [endo:egzo]
cyklopentadien	akrylan etylu	10 min	73	13:1
		1 h	92	12:1
		2 h	95	12:1
	akroleina	10 min	88>	99:1
	keton metylowo-winyłowy	10 min	89	20:1
	trans-aldehyd krotonowy	10 min	73	11:1
	akrylonitryl	12 h	85	2:1
7,5 mmola dienu, 5 mmola dienofila i 2,5 mmola cieczy jonowej, temperatura pokojowa				

Katalizatory typu kwasów Lewisa stosuje się w środowisku bezwodnym. Już niewielka ilość wody obniża szybkość reakcji, ponieważ w wielu wypadkach następuje rozkład katalizatora, w innych dezaktywacja katalizatora. Jednym z pierwszych tego typu związków był chlorek glinu(III). Wrażliwość na wilgoć i trudności z wyodrębnieniem produktów wyeliminowały go z szerszego zastosowania.

2.6.2. Trifluorometanosulfoniany metali

Stwierdzono, że kwasy Lewisa – trifluorometanosulfoniany nie są wrażliwe na obecność wody. Pełnią one rolę katalizatorów w reakcji tworzenia wiązania węgiel – węgiel w środowisku wodnym jak i w rozpuszczalnikach organicznych. O trifluorometanosulfonianach metali jako katalizatorach informował już Kobayashi w 1993 [110].

Reakcję izoprenu z ketonem metylowo-winyłowym prowadzono w środowisku dichlorometanu i w obecności trifluorometanosulfonianów: itru, iterbu i skandu [111]. Tylko w układzie zawierającym 10 %mol trifluorometanosulfonianu skandu po 13 godzinach otrzymano produkt z niemal stechiometryczną wydajnością. W pozostałych przypadkach reakcja nie zachodziła. W układzie 10 %mol $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ – dichlorometan badano reakcje innych



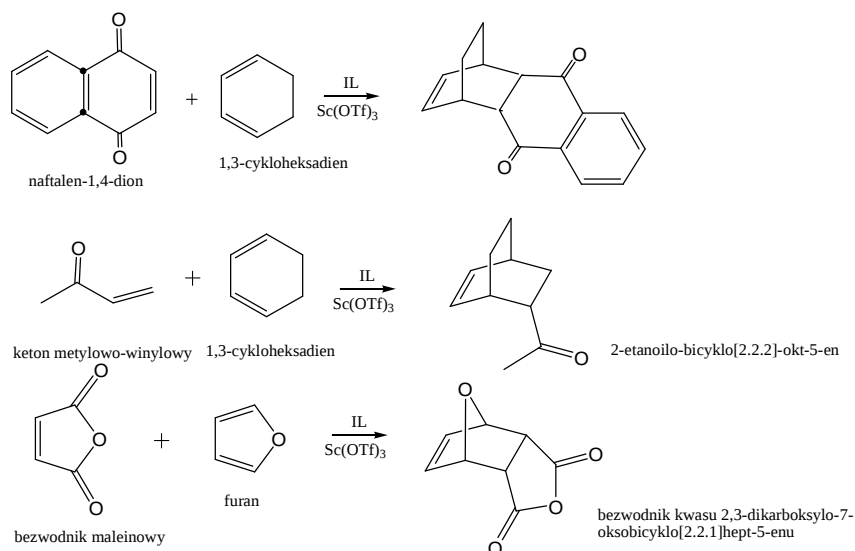
dienów z dienofilami. W reakcji cyklopentadienu z oksazolidyną stwierdzono nieznacznie niższą wydajność. Reakcję po wyodrębnieniu produktu przeprowadzono jeszcze trzykrotnie. Selektowność w kierunku izomeru *endo* wzrastała z 87:13 w pierwszej syntezie do 91:9 w ostatniej.

Katalityczną aktywność trifluorometanosulfonianów itru i iterbu potwierdzono w szeregu cykloaddycji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, ketonem metylowo-winyłowym oraz metakroleiną [112]. Rozpuszczalnikiem był bis(trifluorometylosulfonylo)imidek triheksylo-tetradecylofosfoniowy [P_{6.6.6.14}][NTf₂]. Najbardziej reaktywnym dienofilem był keton metylowo-winyłowy. Najaktywniejsze we wszystkich reakcjach były trifluorometanosulfoniany itru i iterbu. W reakcjach z maleinianem dimetylu już po 2 godzinach otrzymano produkt z wydajnością ponad 95% (wydajność 20% bez katalizatora). W przypadku metakroleiny i ketonu metylowo-winyłowego użycie katalizatora wraz z cieczą jonową pozwalało otrzymywać pochodne norbornenu z wydajnością ponad 95% już po 30 minutach od zainicjowania reakcji. Podczas gdy w tym samym czasie w [P_{6.6.6.14}][NTf₂] bez katalizatora otrzymano produkt z wydajnością 8% w reakcji z metakroleiną i 62% w reakcji z ketonem metylowo-winyłowym. Po zastąpieniu trifluorometanosulfonianów chlorkami itru i iterbu następowało zwiększenie szybkości i selektowności jedynie w reakcji cyklopentadienu z maleinianu dimetylu.

W tej samej reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem wysoką aktywność wykazywały LiOTf i Sc(OTf)₃ [113]. Osiągano wysoką konwersję i selektowność, a układ katalityczny stosowano kilkakrotnie bez utraty aktywności.

Podobny wpływ na cykloaddycję miało zastosowanie układu katalitycznego złożonego z 0,2 %mol Sc(OTf)₃ z heksafluorofosforanem lub heksafluoroantymonianem lub trifluorometanosulfonianem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym (Rys. 19) [114]. W każdym z układów katalitycznych osiągnęto wydajność prawie 99% po 2 godzinach. Selektowność też była wyższa niż w rozpuszczalnikach organicznych, bo wynosiła 99:1 w kierunku izomeru *endo*.

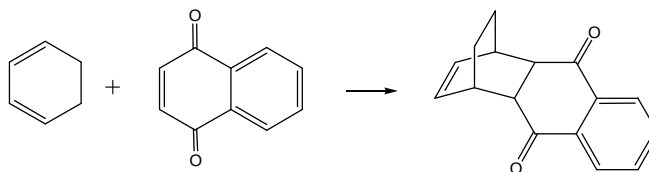
Trifluorometanosulfonian skandu, immobilizowany w heksafluorofosforanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym [bmim][PF₆] był skutecznym katalizatorem reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy iminami (tworzonymi in situ w reakcji aniliny i eterów enolowych) i cyklicznymi eterami enolowymi [115]. Reakcja zachodziła w łagodnych warunkach temperaturowych, z wydajnością 80-90% i pozwalała otrzymać jeden z diastereoizomerów. Katalizator nie tylko przyspieszał reakcję ale i poprawiał selektowność reakcji.



Rys. 19. Reakcje Dielsa-Aldera w środowisku [bmim][PF₆], [bmim][SbF₆], [bmim][OTf] z Sc(OTf)₃ jako katalizatorem

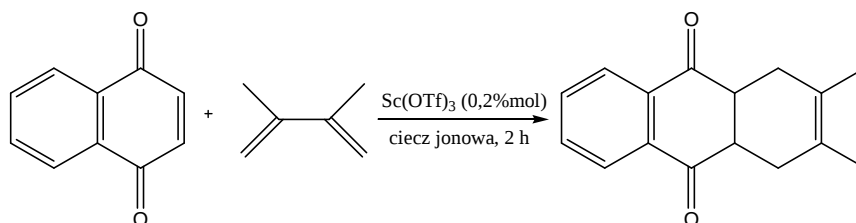
Trifluorometanosulfoniany metali ziem rzadkich immobilizowane w imidazoliowej cieczy jonowej także katalizowały reakcje cyklopentadienu lub 2,3-dimetylobutadienu z 1,4-naftochinonem. 1 %mol katalizatora – Sc(OTf)₃ oraz La(OTf)₃ względem dienofila stosowano w cykloaddycji 1,4-naftochinonu z cyklopentadienem, otrzymując produkt z wydajnością 84% i 82% po 10 minutach. W cykloaddycji z 2,3-dimetylobutadienem konieczne było zastosowanie większej ilości katalizatorów – 2 %mol względem dienofila. Mimo zwiększenia ilości katalizatora całkowitą konwersję substratów uzyskano po 2 godzinach. Udowodniono możliwość wielokrotnego stosowania układu katalitycznego w kilku cyklach, po uprzednim wymyciu produktu eterem dietylowym [116].

Interesujące wyniki osiągnięto również w cykloaddycjach prowadzonych w obecności katalizatorów immobilizowanych na różnych nośnikach. Trifluorometanosulfonian miedzi(II) immobilizowano na dendrymerze wytworzonym bezpośrednio przed reakcją cykloaddycji. Dendrymer zbudowany z fragmentów 2,2'-bipirydyny z aktywnymi grupami katalitycznymi o charakterze kwasów Lewisa, powodował wzrost wydajności reakcji cyklopentadienu z ketonem metylowo-winyłowym, prowadzonej w temperaturze pokojowej. W obecności tego katalizatora w reakcji z cykloheksa-1,3-dienem (Rys. 20) otrzymywano tylko addukt *endo* z wysoką wydajnością (91%) [117].



Rys. 20. Reakcja 1,3-cykloheksadienu z 1,4-naftochinonem w obecności dendrymeru jako nośnika trifluorometanosulfonianu miedzi(II)

Trifluorometanosulfonian skandu(III) w obecności cieczy jonowej trifluorometanosulfonianu butylometyloimidazoliowego zwiększa szybkość reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy 1,4-naftochinonem a 1,3-butadienem (Rys. 21) [118]. W obecności 0,2 %mol $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ względem dienofila osiąga się ilościową wydajność produktu. Cykloaddycja zachodzi też w środowisku dichlorometanu zawierającego ciecz jonową i katalizator. Czas niezbędny do otrzymania produktu z wysoką wydajnością jest jednak znacznie dłuższy.



Rys. 21. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy 1,4-naftochinonem i 1,3-butadienem w środowisku $[\text{bmim}][\text{OTf}]$ i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$

Obok reakcji Dielsa-Aldera trifluorometanosulfoniany i bis(trifluorometanosulonylo)imidki metali stosowano do otrzymywania epoksyolefin [119], w przegrupowaniu Claisena eterów naftaleno-allilowych [120]. $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ i $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ mogą być wielokrotnie wykorzystywane jako katalizatory w reakcji acetylowania alkoholi kwasem octowym [121]. Trifluorometanosulfoniany metali wykazują aktywność katalityczną w innych reakcjach, np. trifluorometanosulfonian indu katalizuje reakcję wprowadzenia grup O – H do diazoketonów [122], przegrupowaniu arylocyklopropylokarbinoli do 1,4-dipodstawionych 1,3-butadienów [123], reakcję alkilowania ketonów [124], w przegrupowania Claisena [125].

2.6.3. Inne katalizatory reakcji Dielsa-Aldera

Kompleksy miedzi(II) z bis(2-oksazoliną) w postaci soli z anionem trifluorometanosulfonianowym działają katalitycznie w reakcji cyklopentadienu z amidem kwasu akrylowego poprzez zwiększenie wydajności i selektywności produktu *endo* [126]. Przedstawiono efekt, jaki niesie jednocześnie oddziaływanie steryczne rozpuszczalnika, jakim



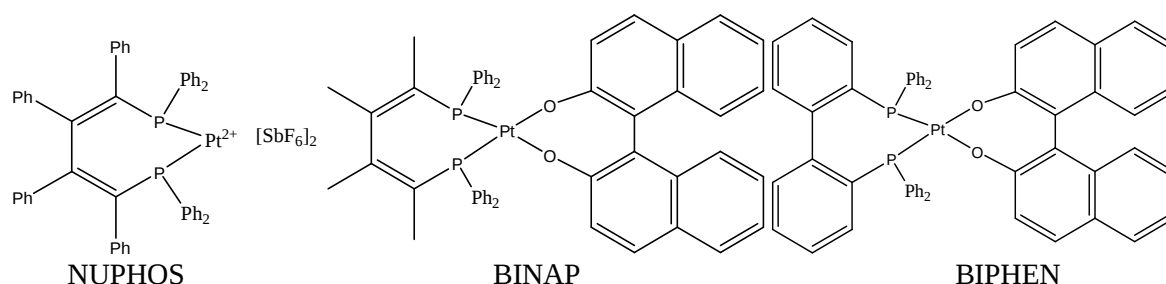
był dichlorometan (zbliżające do siebie substraty) jonu centralnego kompleksu Cu(II) oraz bezpośredni wpływ protonodonorowych grup skupionych wokół tego jonu. Wyjątkowe ułożenie podstawnika *tert*-butylowego katalizatora względem dienu w stanie przejściowym, tworzy swoistą barierę przestrzenną, uniemożliwiając nukleofilowy atak miedziowego atomu centralnego. Wspomaga zatem właściwości elektrofilowe grup tego reagenta, podczas gdy kation miedzi dodatkowo aktywuje dienofil.

Badano wpływ rodzaju katalizatora glinokrzemianowego na wydajność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy ketonem metylowo-winylowym a cyklopentadienem, w środowisku cieczy jonowej. Wybierając rozpuszczalnik – ciecz jonową kierowano się względami ekonomicznymi i praktycznymi. Prosta metoda otrzymywania, łatwy sposób wyodrębniania produktów (przez ekstrakcję eterem dietylowym), stabilność termiczna zadecydowały o wyborze tetrafluoroboranu 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego [hmim][BF₄]. Po 3 godzinach reakcji osiągnięto wysoką wydajność – 79%, przy stosunku izomerów *endo:egzo* 84:16. Wprowadzając dodatek w postaci krzemianów wydajność po tym samym czasie wzrosła do 95%, selektywność również do 90:10. Najlepiej wśród glinokrzemianów działał montmorylonit i uwodniony krzemian glinu z wzbogacony potasem. Po 15 minutach wydajność wynosiła 99% z selektywnością 94:6. Podobne wyniki otrzymano w tych samych warunkach, po zmianie anionu na trifluorometanosulfonianowy lub bis(trifluorometano-sulfonylo)imidkowy [127].

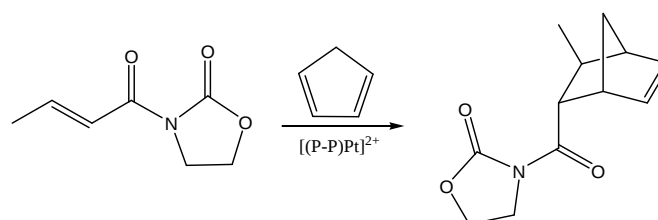
Istnieją katalizatory o charakterze protonoakceptorowym, które rozpuszczając się w wodzie tworzą kwasy Lewisa. Przykładem takiego związku jest wolframian podstawiony grupami organicznymi, o wzorze ogólnym [O=P(2-py)₃W(CO)(NO)₂](BF₄)₂, gdzie py oznacza pirydynę. Aktywność tego katalizatora jest porównywalna z AlCl₃. Stosowano go w cykloaddycji ketonu metylowo-winylowego z cyklopentadienem, w temperaturze 50°C podczas ogrzewania mikrofalowego [128]. Stwierdzono wysoką aktywność (wydajność i selektywność) zastosowanego katalizatora w środowisku wodnym. Po 2 godzinach wydajność produktu wynosiła 93%, selektywność jako stosunek izomerów *endo:egzo* wynosiła 95:5. W reakcji tych substratów, w podobnych warunkach, w nitrometanie po 5 godzinach otrzymano produkt *endo* z wydajnością 97%. Zastosowanie [bmim][PF₆] jako cieczy jonowej pozwoliło osiągnąć niemal identyczne rezultaty jak w wodzie, ale po krótszym czasie. Po 45 minutach wydajność wynosiła 97% przy selektywności 99:1. Rozpuszczalnik [bmim][PF₆] stosowano w kilku cyklach. W kolejnych 10 cyklach katalizator immobilizowany w tej cieczy jonowej wykazywał tą samą wysoką aktywność. W środowisku

wodnym obniżenie aktywności następowało po 5. cyklu. Zastąpienie konwencjonalnego ogrzewania mikrofalami pozwala zakończyć reakcję po 25 sekundach. Wydajność przekracza 95%, przy nieco niższej selektywności 90:10.

Aktywnymi katalizatorami reakcji Dielsa-Aldera okazały się związki o bardziej złożonej budowie, sztywne (BINAP) i giętkie (NUPHOS, BIPHEP) difosfinowe kompleksy platyny [129]. Na przykład δ -Ph₄ NUPHOS Pt²⁺ (Rys. 22) w środowisku cieczy jonowych powodował zwiększenie szybkości i selektywności reakcji cyklopentadienu z akrylanem oksazolidyny (Rys. 23). Jako środowisko reakcji stosowano bis(tyfluorometylosulfonylo)imidek etylometyloimidazoliowy [emim][NTf₂] i oktylometyloimidazoliowy [omim][NTf₂]. W pierwszej cieczy jonowej po godzinie otrzymano produkt z wydajnością 87%, w drugiej cieczy wydajność była niższa (77%). Otrzymano produkty z centrum chiralności na węglu 2. W obu przypadkach nadmiar enancjomeryczny (ee) produktu o konfiguracji 2R wynosił 90%. Reakcję prowadzono również w takich samych warunkach w dichlorometanie. Po 20 godzinach otrzymano produkt z niską, bo wynoszącą zaledwie 45% wydajnością, z czego 67% stanowił izomer (2R). Stosując inny katalizator (Rys. 22) immobilizowany w [emim][NTf₂] po 1 godzinie uzyskano całkowitą konwersję substratów a produkt otrzymano z nadmiarem enancjomerycznym 92%. Dichlorometan ponownie okazał się mniej korzystnym środowiskiem reakcji. Po 20 godzinach od rozpoczęcia cykloaddycji uzyskano jedynie 34% konwersji substratu, przy ee 84%. Zbadano aktywność katalizatora BIPHEN w tej samej cieczy jonowej. Uzyskano konwersję substratu 93% po 1 godzinie z nadmiarem enancjomerycznym 90%. W dichlorometanie reakcja w ogóle nie zaszła.

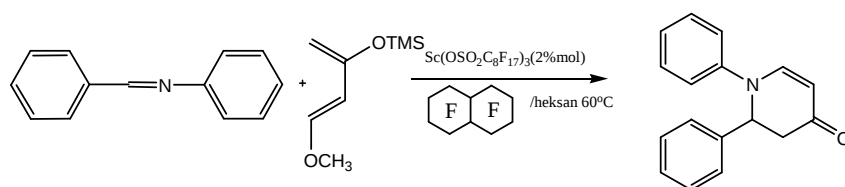


Rys. 22. Stosowane kompleksowe katalizatory platynowe



Rys. 23. Cykloaddycja akrylanu oksazolidyny z cyklopentadienem [129]

W reakcji aza-Dielsa-Aldera jako katalizatory stosowano także perfluorowane sole metali rozpuszczone w fazie fluorowej [130]. Na Rys. 24 przedstawiono schemat reakcji prowadzonej w fluorowym rozpuszczalniku - perfluorodekalinie i otrzymano tylko jeden produkt z wydajnością 70%. W tym przypadku stosowano iminę utworzoną bezpośrednio przed cykloaddycją. W innych układach reakcyjnych, złożonych z katalizatorów i perfluorodekaliny prowadzono cykloaddycję pomiędzy dienami Daniszewskiego i różnymi ketonami. Wyniki zestawiono w Tabeli 6. Większą aktywność wykazują katalizatory z grupami -OSO₂C₈F₁₇. W układach, w których atomem centralnym kompleksu był skand produkt uzyskano z wydajnością 82%, podczas gdy katalizator z grupami OSO₂CF₃ dawał produkt z wydajnością jedynie 64%.



Rys. 24. Otrzymywanie 2,3-dihydro-1,2-difenylopyridyn-4(1H)-onu [130]

Tabela 6. Wydajności reakcji uzyskane przy zastosowaniu różnych katalizatorów

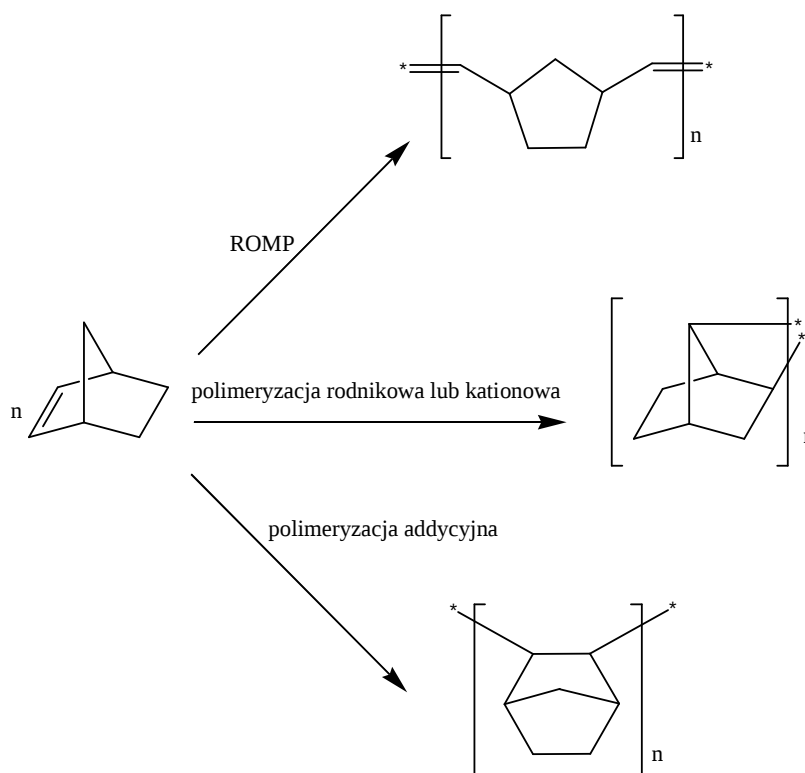
Katalizator	Wydajność [%]
Yb(OSO ₂ CF ₃) ₃	59
Yb(OSO ₂ C ₈ F ₁₇) ₃	70
Sc(OSO ₂ CF ₃) ₃	64
Sc(OSO ₂ C ₈ F ₁₇) ₃	82
Na(OSO ₂ CF ₃) ₃	16
Na(OSO ₂ C ₈ F ₁₇) ₃	13

Związki o charakterze protonodonorowym, kwasy Bronsteda takie jak heteropolikwasy również działały katalitycznie [131]. Badano wpływ mikrofal w reakcji cyklopentadienu z ketonem metylowo-winylowym w obecności Al₂O₃, SiO₂ i różnych cieczy jonowych [127]. Struktury mikroporowate np. zeolity, posiadające grupy umożliwiające tworzenie wiązań wodorowych też katalizują reakcję Dielsa-Aldera [132].

3. Zastosowanie norbornenu i jego pochodnych

Produktem reakcji o doniosłym znaczeniu i otrzymywanym w małej skali w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera są pochodne norbornenu. Najważniejsze z nich otrzymuje się w reakcji cyklopentadienu i jego pochodnych z akrylanami, metakrylanami, krotonianami, maleinianami, α,β -nienasyconymi aldehydami lub ketonami.

3.1. Sposoby otrzymywania polinorbornenów lub kopolimerów norbornenu

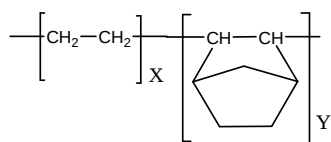


Rys. 25. Metody polimeryzacji norbornenu

Norbornen jak i jego pochodne stanowią monomery stosowane do produkcji różnego rodzaju nowych materiałów polimerowych. Polimery te można otrzymać 3. metodami: metodą ROMP (Ring Opening Methathesis Polymerisation) [133, 134, 135, 136], stosując polimeryzację rodnikową, kationową [137, 138, 139, 140] lub addycyjną [141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149] (Rys. 25). W przypadku ROMP niezbędne jest zastosowanie katalizatorów.

3.2. Kopolimery norbornenu i etylenu

Pochodne norbornenu stosuje się w produkcji tworzyw sztucznych. Przykładem są kopolimery z polietylenem (Rys. 26). Otrzymuje się je metodą ROMP z udziałem rozmaitych katalizatorów [150, 151]. Głównie są to katalizatory metalocenowe, pozwalające otrzymać tworzywa o pożądanej ilości segmentów norbornenowych. Tworzywa otrzymane w wyniku polimeryzacji estrów norbornenu w obecności katalizatorów cyrkonocenowych są przezroczyste. Mają niską stałą dielektryczną, wysoką stabilność termiczną oraz wytrzymałość, wykazują dobrą adhezję do powierzchni metalu lub innego polimeru. Dzięki tym właściwościom są stosowane do produkcji przezroczystych tworzyw polimerowych tj. POF (Plastic Optical Fiber), włókien optycznych, materiałów izolujących, izolacji w urządzeniach elektrycznych [152].



Rys. 26. Kopolimer polietylenu i polinorbornenu

Kopolimery te charakteryzują się sztywnością, twardością, łatwością przetwarzania, wykazują nieznaczny skurcz i odkształcenie. Inne ich właściwości to mała gęstość, przezroczystość podobna do wykazywanej przez szkło, mała aberracja chromatyczna i mała zdolność do podwójnego załamania promieni światła, mała zdolność do absorpcji wody, duży zakres T_g , odporność na działanie kwasów, zasad, polarnych rozpuszczalników, małe wydłużenie przy zerwaniu, wysoką czystość, zdolność do tworzenia warstw izolacyjnych. Kopolimery etylenu i norbornenu COC (Cyclic Olefin Copolymer) mogą być wzmacniane szkłem, związkami nieorganicznymi. Przy ich produkcji można stosować również barwniki, środki zmniejszające palność i inne dodatki. Można je przetwarzać metodami konwencjonalnymi jak formowanie wtryskowe, wytłaczanie lub rozdmuchiwanie [153].

Kopolimery etylenu i norbornenu znalazły zastosowanie w optyce, elektronice, medycynie, do produkcji opakowań lub tonerów do drukarek. Tworzywa te stosuje się m.in. do produkcji szkieł optycznych – soczewek znajdujących się w kopiarkach, drukarkach, obiektywach aparatów fotograficznych, w telefonach komórkowych. Do produkcji paneli LCD (Liquid Crystal Display), diod LED (Light Emitting Diode), czytników płyt CD oraz DVD a także innych elementów optycznych. Tworzywa COC mają lepsze właściwości



optyczno-mechaniczne od poliwęglanów (PCO), polistyrenów (PS) lub poliakrylanów (PA). W świetle widzialnym i bliskim ultrafiolecie mają wyższe wartości transmitancji oraz niższą wartość współczynnika załamania światła niż PCO i PS a jednocześnie niemal równą poliakrylanom, które są bardziej wrażliwe na działanie temperatury. Kopolimery etylenu i norbornenu są twardsze niż poliwęglany i poliakrylany, co znacznie ułatwia formowanie soczewek [154].

Powłoki utworzone z COC znalazły zastosowanie w produkcji kondensatorów ze względu na dobre właściwości izolacyjne. Stosuje się je w miejsce polipropylenu (PP) (T_g wyższa o 11°C niż w PP lub POC), w produkcji kondensatorów, pracujących w wysokiej temperaturze. Mają niższy niż PS i PP współczynnik rozproszenia ciepła. W temperaturze pokojowej stała dielektryczna warstwy utworzonej z kopolimeru polietylenu i norbornenu wynosi 2,35 a polipropylenu 2,2. Jednak już w temperaturze 120°C jest ona o 20% niższa niż tworzywa z PP. Korzyścią z zastosowania COC jest to, że kondensator zbudowany z kopolimeru norbornenu i etylenu może być mniejszy i mniej nagrzewa się w czasie pracy niż wykonany z polipropylenu. Stosuje się je w motoryzacji, a także do produkcji rozruszników i wysokosprawnych obwodów półprzewodnikowych.

Tworzywa wykonane z COC są lżejsze i mają większą wytrzymałość niż szkło. Dodatkowym atutem jest duża przezroczystość. To sprawia, że stosuje się je do produkcji strzykawek, opakowań – fiolek do przechowywania surowicy, worków do magazynowania krwi, butelek, pipet i szalek Petriego. Można je stosować też jako dozowniki leków- np. zawierających insulinę do samodzielnego wstrzykiwania, inhalatory [155].

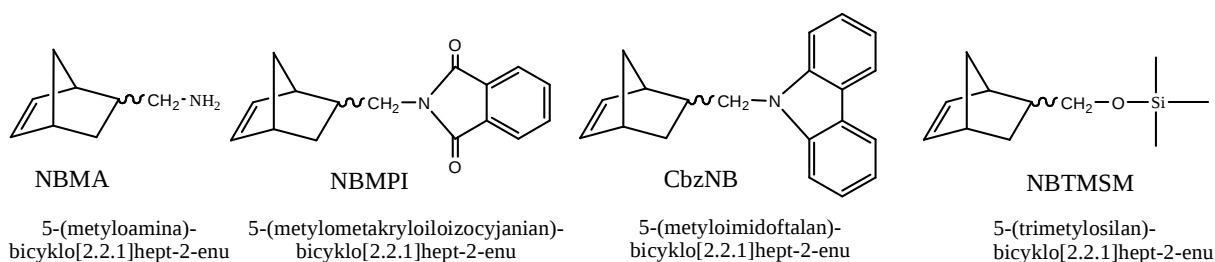
Czystość, przezroczystość, możliwość sterylizacji promieniami gamma i łatwość przetwarzania przyczyniły się do zastosowania folii z kopolimerów norbornenu i etylenu do produkcji opakowań: żywności, leków, kosmetyków i innych materiałów. Dodatkowym atutem tych kopolimerów jest mała absorpcja wody i nieprzepuszczalność innych czynników, a więc wytwarzanie bariery ochronnej [156].

Mały ciężar cząsteczkowy żywicy COC powoduje, że można ją uformować w postaci małych, niemal kulistych cząstek o T_g odpowiadających temperaturze pracy nagrzewnic stosowanych w kopiarkach i drukarkach. Pozwala to uzyskiwać wysoką jakość wydruków i zmniejsza koszty wyprodukowania tuszu jak i koszty wykonania jednego wydruku. Produkcją tego typu materiałów zajmują się firmy: TOPAS Advanced Polymers GmbH, Verona Rubber Works, KEF Corporation, Valley Rubber, Van Kempen.

Kopolimery etylenu i norbornenu są doskonałym materiałem do formowania powłok zbliżonych własnościami fizykochemicznymi do tych wykonanych z LLDPE (Linear Low Density Poliethylene) [157]. Polimer zachowuje się jak materiał pseudoplastyczny, czyli taki w którym naprężenie styczne nie jest stałe i maleje monotonicznie wraz ze wzrostem prędkości ścinania, ale nie zależy od czasu i sposobu ścinania. Kopolimer, w którym zawartość norbornenu wbudowanego w łańcuch nie przekracza 7% jest mniej łamliwy, lepiej przetwarzalny oraz wykazuje większą odporność na rozrywanie.

Polinorborneny znalazły zastosowanie w produkcji membran, służących do rozdzielania mieszanin gazów [158]. Tworzywo to pozwala zastąpić tradycyjne metody separacji gazów, jak: destylacja kriogeniczna (niskotemperaturowa), absorpcja zmiennociśnieniowa (pressure swing absorption) lub absorpcja w roztworze amin. Zbadano przykładowe membrany wykonane z tworzywa TOPAS o różnej zawartości fragmentów norbornenowych. Wzrost zawartości fragmentów wpływa na poprawę właściwości mechanicznych i stabilność termiczną membrany.

Naukowcy z Taipei [159, 160, 161] poddawali polimeryzacji nową grupę funkcjonalnych norbornenów w obecności katalizatora rutenowego (Rys. 27).

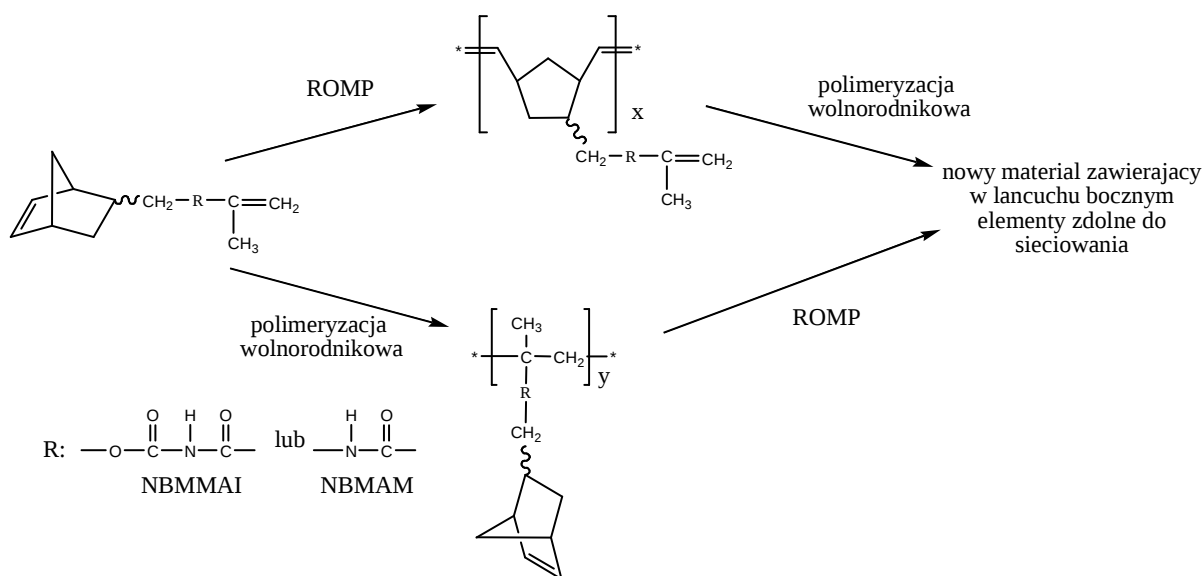


Rys. 27. Pochodne norbornenu stosowane do otrzymywania polimerów

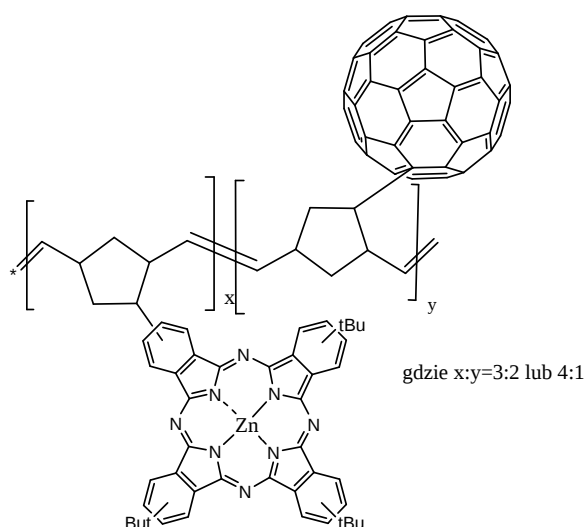
Otrzymane tworzywo miało ustalony ciężar cząsteczkowy, a rozkład ciężaru cząsteczkowego był niewielki. Przezroczystość tworzywa zapewniała mu pożądane właściwości optyczne. Polimeryzacja ROMP (Rys. 28) niektórych funkcjonalnych norbornenów prowadzi do otrzymania polimerów zawierających w łańcuchach bocznych grupy funkcyjne zdolne do sieciowania, np. NBMMAI (5-(metyloetakryloiloizocyjanian)bicyklo[2.2.1]hept-2-enu) lub NBMAM (5-(metyloamina)-bicyklo[2.2.1]hept-2-enu). Wprowadzone do PMMA (polimetakrylanu metylu) mogą znacząco poprawić stabilność termiczną tego tworzywa. W przypadku NBMPI (5-(metyloimidoftalan)-bicyklo[2.2.1]hept-2-enu), CbzNB (5-difenylnoimid)bicyklo[2.2.1]hept-2-enu lub NBTMSM (5-(trimetylosilan)bicyklo[2.2.1]-

hept-2-enu) otrzymany polimer jest również bardziej stabilny termicznie i ma lepsze właściwości optyczne, toteż stosowany jest w elektrofotografii.

Metodą ROMP otrzymano też nową grupę materiałów o charakterze donorowo-akceptorowym, posiadających zdolności do fotoindukcyjnego transportowania elektronów [162]. Tego typu polimery mogą być najkorzystniejszym rozwiązaniem, stosowanym w organicznych bateriach słonecznych. Łańcuch polimeru składa się z segmentów norbornenowych, zawierających zdolne do przekazywania i przyjmowania elektronów grupy ftalocyjanianowe i fullerenowe, jak przedstawiono na Rys. 29.

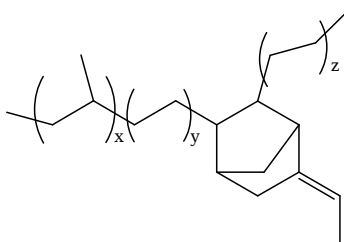


Rys. 28. Sposoby otrzymywania polinorbornenów



Rys. 29. Polinorbornen z grupami ftalocyjanianowymi i fullerenowymi, zdolnymi do przekazywania i przyjmowania elektronów

3.3. Kopolimery norbornenu, propylenu i etylenu



Rys. 30. Kopolimer etylenu, propylenu i norbornenu

Norbornen i jego pochodne również tworzą kopolimery z innymi monomerami – Rys. 30. Przykładem są materiały etylenowo-propylenowo-dienowe opisane skrótem EPDM (etylenowo-propylenowo-dienowe-monomery). Mają one dobre właściwości eksploatacyjne jak: odporność na warunki atmosferyczne (ozon), działanie wody, wytrzymałość na działanie wysokich temperatur – do $+110^{\circ}\text{C}$, elastyczność w niskich temperaturach do -40°C , twardość w zakresie od 40-90 Shore A. Dzięki temu znalazły szerokie zastosowanie w produkcji wyrobów dla przemysłu motoryzacyjnego jak: opony, dętki, amortyzatory i w budownictwie: profile uszczelniające do stolarki z tworzyw, węże hydrauliczne, osłony kabli, pokrycia dachowe. Wiele firm produkuje tego typu tworzywa pod różnymi nazwami (Tabela 7).

Tabela 7. Firmy produkujące tworzywa zawierające 2-etylideno-5-norbornen

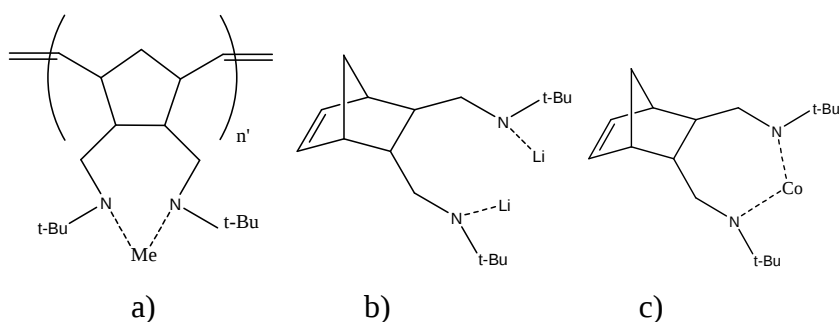
Nazwa handlowa produktu	Nazwa firmy	Zawartość ENB (2-etylideno-5-norbornenu)
Nordel® 4640	Dow Elastomers	4,9 %wag.
Dutral® 4039	Polimieri	4,4 %wag.
BUNA EP	Lanxess	$8,0 \pm 1,1$ %wag.
Vistalon 9500	Exxon Mobil Chemicals	11,0 % wag.
Keltan	DSM Elastomers	$3,0 \pm 0,5$ %wag.
Resitrix	Phoenix Dichtungstechnik GmbH	Producent nie podaje

Elastomery lub polimery o podobnych właściwościach stosuje się do produkcji izolacji kabli. Powszechnie używane są monomery: etylen, α -olefiny, niesprężone dieny tj. 2-etylideno-5-norbornen, 1,4-heksadien, 1,6-oktadien i inne. Wśród kabli zasilających wyróżnia się kopolimer, w skład którego wchodzi 2-etylideno-5-norbornen. Warstwa izolacyjna z jego udziałem jest gładsza, wytłacza się w krótszym czasie, co jest wynikiem wyższej szybkości sieciowania [163].

Materiały z EPDM, w których dienowym monomerem jest 2-etylideno-5-norbornen wykorzystuje się w produkcji baterii litowo-polimerowych. Terpolimer pełni rolę separatora

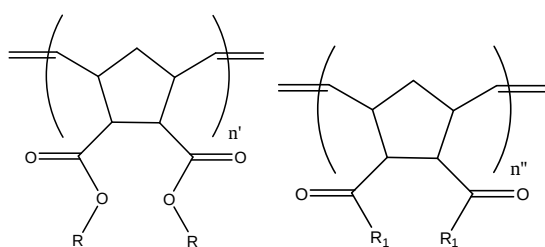
między elektrodą ujemną, zbudowaną ze związków litu i dodatnią, wykonaną z porowatego węgla. EPDM ponadto pełni rolę transportera jonów wewnątrz układu, co zapewnia pracę baterii [164].

Otrzymano baterie wielkości nanometrów, które mogą pracować w połączeniach szeregowych [165]. Anoda jest tu zbudowana z organometalicznego polimeru o strukturze przedstawionej na Rys. 31a: gdzie n' - liczba merów 50, a Me dwuwartościowy metal, np. Co, Zn, Mn lub dwa jednowartościowe metale jak np. Li. Polimer ten otrzymuje się metodą ROMP w oparciu o pochodne norbornenu. Struktura pokazana na Rys. 31b odpowiada monomerowi z litem. Przypadek monomeru z atomem kobaltu pokazuje Rys. 31c.



Rys. 31. Monomery stosowane w produkcji baterii polimerowych

Katoda baterii jest zbudowana z polimeru – pochodnej norbornenu przedstawionej na Rys. 32, w której R to grupa alkilowa, natomiast R_1 to grupa OTMS, OCH_3 , OH, ONa, NH_3 . Elektrolitem w baterii jest poli(tlenek etylenu).

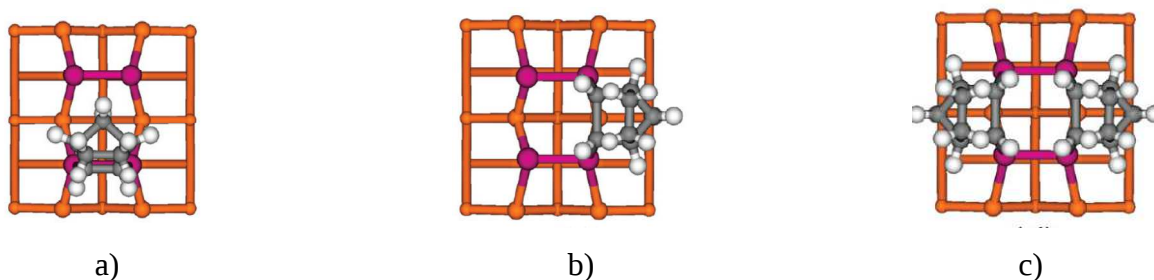


Rys. 32. Katoda baterii metaloorganicznej

Największą zaletą baterii litowo-polimerowych jest to, że są mniejsze, lżejsze i bezpieczniejsze od konwencjonalnych. Nie ma niebezpieczeństwa, że elektrolit wypłynie z baterii lub, że nastąpi niekontrolowany wybuch, spowodowany rozgrzaniem baterii. Dodatkową zaletą jest szybsze ładowanie baterii oraz brak efektu pamięci. Coraz większe

Ponadto nawet 0,6% dodatku kopolimeru do masy polimeru poprawia właściwości tworzywa. Rozkład ciężaru cząsteczkowego, odporność na ścinanie pozostają takie same, ale dzięki norbornenowi wbudowanemu w łańcuch kopolimeru zostaje ułatwione przetwarzanie i składowanie. 2-etylideno-5-norbornen wraz z heksahalogeno-cyklpentadienem stosuje się jako dodatek w produkcji żywic akrylonitrylo-butadienowo-styrenowych (ABS) [166]. Dodanie halogenodimetylonaftalenów powoduje, że żywica nabiera właściwości ognioodpornych, zachowując pierwotne właściwości reologiczne.

Ze względu na niską stałą dielektryczną polinorborneny są stosowane w układach MIC – metal insulator semiconductor, w języku polskim to układy MIP (metal-izolator-półprzewodnik). Badano przebieg adsorpcji norbornenu na powierzchni germanu jako półprzewodnika [167]. Badania monowarstwy metodą skaningowej mikroskopii tunelowej pozwoliły ustalić, że przy małym stopniu pokrycia zachodzi adsorpcja według modelu przedstawionego na Rys. 33a, czyli bezpośrednio na górze. W przypadku większej ilości norbornenu zaadsorbowanego na powierzchni warstwa miała strukturę mieszaną, jak przedstawiono na Rys. 33 a, b i c.

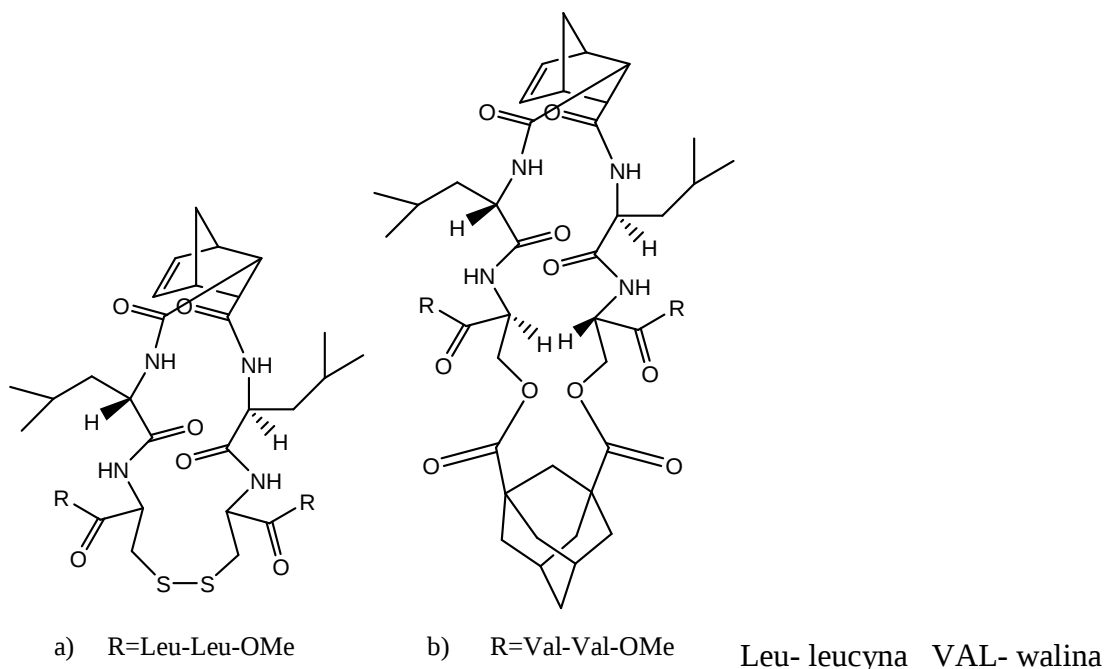


Rys. 33. Modele adsorpcji norbornenu na powierzchni germanu Ge: a) na górze, b) na jednym z mostków, c) na obu mostkach; fioletowe kulki oznaczają atomy Ge-tworzące zewnętrzną warstwę, pomarańczowe to atomy Ge tworzące warstwy wewnętrzne materiału

Pochodne norbornenu znalazły zastosowanie w syntezie nowych cyklicznych peptydów, przypominających kształtem szpilkę do włosów. Nowa grupa związków przypomina budową gramicydynę S – cykliczny dekapeptyd (antybiotyk peptydowy). Jednak od naturalnego cyklicznego peptydu różni się tym, że norbornen pełni rolę jednostki łączącej

(wiążącej) wszystkie peptydy w strukturę cykliczną, a nie jak to miało miejsce w gramicydynie, cząsteczki proliny. Zaproponowana metoda syntezy nowych makrocyklicznych peptydów [168] jest dosyć elastyczna i pozwala otrzymać cykliczne peptydy o różnej wielkości pierścienia (od 12. do 29. członowych).

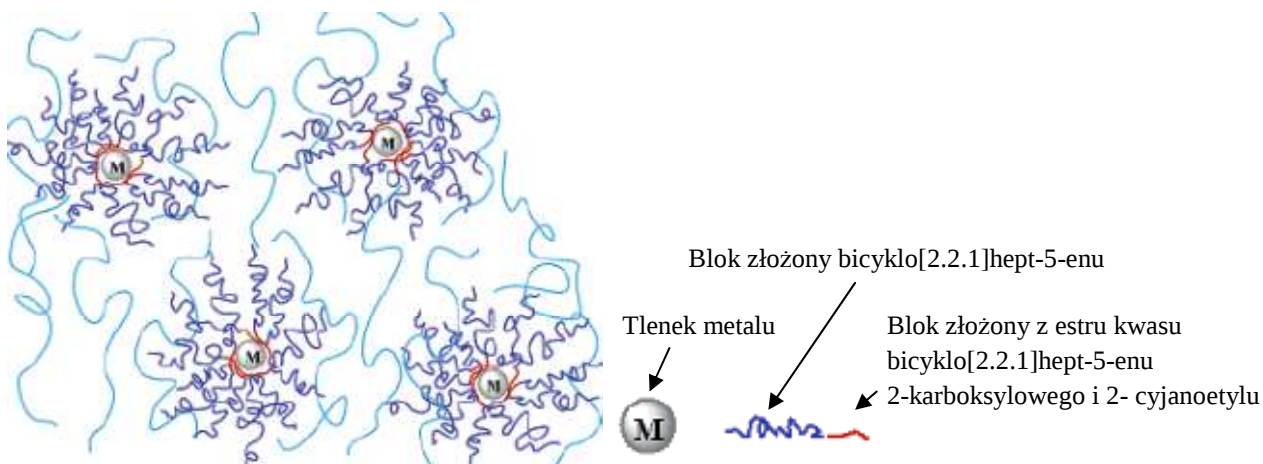
Cykliczne peptydy pełnią funkcję jonoforów, czyli molekuł posiadających zdolność transferu jonów. Z badań transportu jonów przez membranę zawierającą jedną cząsteczkę norbornenu (Rys. 34a) lub cząsteczkę norbornenu i adamantanu jednocześnie (Rys. 34b) wynika, że przenosi ona kationy, m.in. Na^+ , K^+ . Obecność grupy $-\text{COOH}$ w pierścieniu stanowi dodatkową zaletę. Pozwala zatrzymać peptydy lub grupy, które będą zachowywać się jak ligandy w stosunku do jonów metali. Dzięki temu jony metali będą wyłapywane, co umożliwi ich transport przez membrany.



Rys. 34. Makrocykliczne peptydy o zdolności transferu jonów

Kopolimery estru kwasu bicyklo[2.2.1]hept-5-en 2-karboksylowego i 2-cyjanoetylu wraz bicyklo[2.2.1]hept-2-enem, otrzymane metodą ROMP są nową grupą związków [169]. Pełnią rolę otoczki, są stosowane jako transportery leków lub w technice tomografii komputerowej do otrzymania ostrego obrazu rezonansu magnetycznego. Tę nieinwazyjną metodę uzyskiwania obrazów w postaci przekrojów przez określoną strukturę ciała człowieka wykorzystuje się w diagnostyce medycznej do pokazania prawidłowości, bądź ich braku w zakresie budowy tkanek i narządów. Istotą jest wprowadzenie do organizmu ludzkiego nanocząstek magnetycznych. Są nimi maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oraz magnetyt (Fe_3O_4), ze względu

na dobre właściwości magnetyczne, wysoką podatność magnetyczną i niską toksyczność. Kopolimery blokowe wykorzystywane są jako przenośniki cząstek. Ze względu na skłonności nanocząstek do agregacji rola kopolimerów polega na stabilizowaniu struktury i kontrolowaniu ich rozmiaru. Z drugiej strony kopolimer określa fizykochemiczne właściwości materiału, umożliwiając modyfikacje powierzchni. Kopolimery z grupami silnie wiążącymi nanocząstki jak grupa cyjanowa w estrze kwasu bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2-karboksylowego i 2-cyanoetylu, chelatują tlenki żelaza, tworząc jeden blok. Drugi blok kopolimeru złożony jest z bicyklo[2.2.1]hept-2-enu i jego rola polega na stabilizowaniu struktury, poprzez uniemożliwienie agregacji nanocząstek. Rys. 35 przedstawia oddziaływania pomiędzy blokami kopolimeru a nanocząstkami.

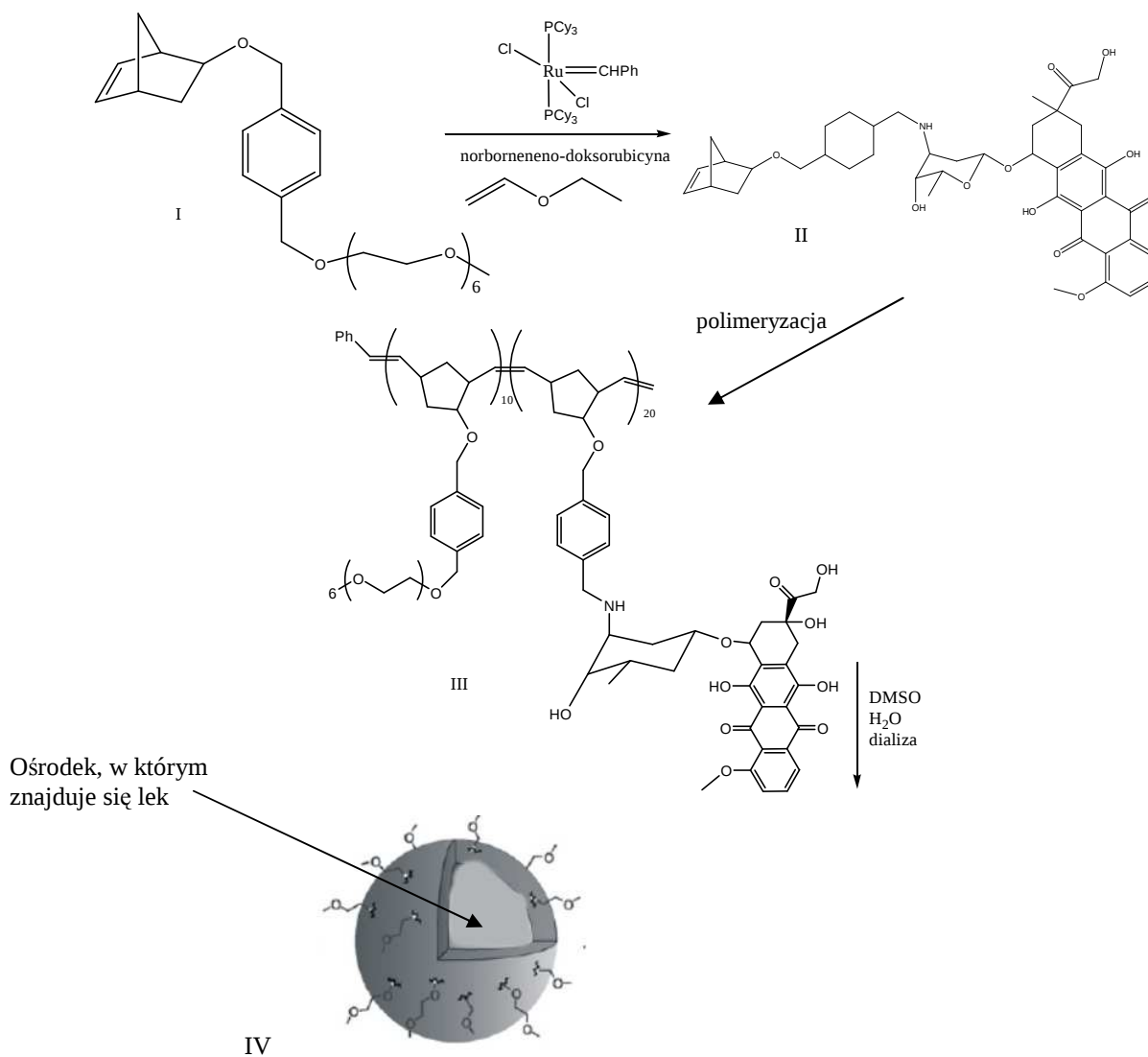


Rys. 35. Oddziaływania pomiędzy blokami kopolimerów a nanocząstkami

Materiały polimerowe zbudowane z kopolimeru norbornenu i kwasu norborneno-dikarboksylowego badano również jako matryce do otrzymywania nanocząstek. Na powierzchnię kopolimeru nanoszono z powodzeniem γ -Fe₂O₃ [170].

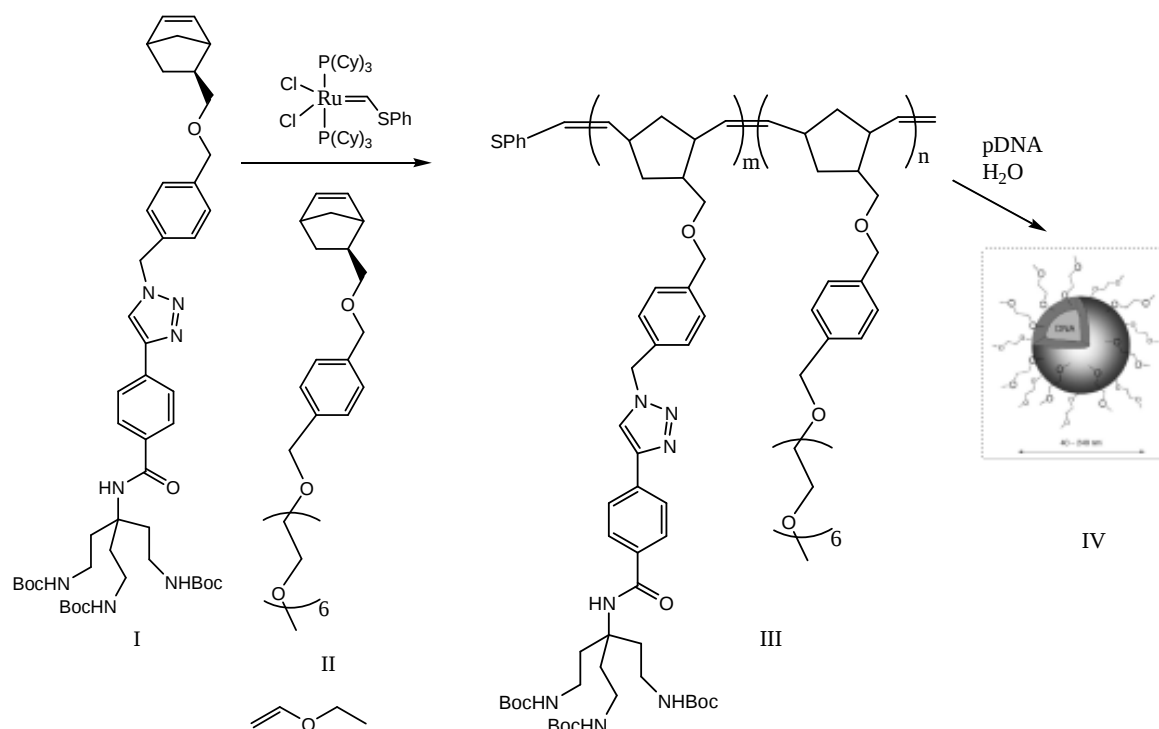
Grupa badawcza Nguyen otrzymała polimerową nanocząstkę, z zatrzymaną wewnątrz doksorubicyną [171]. Jest to antybiotyk stosowany w chorobach nowotworowych jak: białaczka, chłoniaki, rak piersi i płuca. Działa na zasadzie hamowania podziałów komórek, uniemożliwiając rozwijanie nici DNA. Lek ten zastosowany w nieprawidłowy sposób może doprowadzić do śmierci zdrowych komórek a nie komórek nowotworowych. Konieczne jest więc dostarczanie antybiotyku we właściwe miejsce i w odpowiedniej ilości. Na pochodnej norbornenu (Rys. 36 I) zostaje „zakotwiczona” doksorubicyna (Rys. 36 II). Ulegające reakcji ROMP inne pochodne norbornenu początkowo tworzą strukturę (Rys. 36 III), by następnie

utworzyć specjalną otoczkę ochronną dla leku (Rys. 36 IV). Opracowano metodę tworzenia takich nanocząstek metodą *in vitro*. Obecnie prowadzi się prace nad metodą syntezy *in vivo*.



Rys. 36. Schemat syntezy nanocząstki, otoczonej warstwą kopolimeru i zawierającej lek wewnątrz

Podobny sposób, jak w przypadku przenośnika leku zastosowano do transportowania genów do komórek organizmu żywego [172]. Otoczkę ochronną dla zestawu genów, które zamierza się przenosić utworzono z kilku części. Pierwsza z nich to kopolimer otrzymany w wyniku polimeryzacji ROMP reaktywnego monomeru dendrymerycznego I oraz monomeru glikolu polietylenowego (PEG) II (Rys. 37). Jednakże te materiały wykazują dosyć dużą toksyczność w stosunku do żywych komórek. Obecnie prowadzi się prace nad syntezą nowych blokowych kopolimerów dendrymerycznych o zmniejszonej szkodliwości względem komórek.



Rys. 37. Schemat tworzenia nanocząstki zdolnej do transportu genów (Boc – grupa tert-butyloksykarbonylowa)

3.5. Zastosowanie pochodnych norbornenu z grupą estrową

2-Etoksykarbonylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en znalazł zastosowanie jako składnik hydrofilowych polimerów imitujących właściwości naturalnych polisacharydów. Nowe biopolimery o konsystencji lepkiej cieczy lub żeli mają właściwości smarujące, dzięki temu potencjalnie mogą być stosowane w farmaceutyce, biotechnologii i innych dyscyplinach medycznych. Przykładem są opisane w patencie [173] polimery, używane jako żele i maści w leczeniu choroby zwyrodnienia stawów. Można je też stosować jako elementy lepkoelastyczne w operacjach zaćmy, jako wypełniacze w różnych zabiegach kosmetycznych, jako środki antyadhezyjne przy leczeniu ran lub leczeniu schorzeń nietrzymania moczu.

Baterie drugiej generacji są coraz częściej stosowane do zasilania przenośnych urządzeń takich jak np. telefony komórkowe, palmtopy, odtwarzacze mp3, rowery elektryczne, papiery elektroniczne, wyświetlacze LCD lub diody OLED. Cykloolefinowy związek, jakim jest między innymi 2-etoksykarbonylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en oraz 2-acetylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en, wraz z solami litu ($\text{Li}[\text{ClO}_4]$, $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $\text{Li}[\text{PF}_6]$, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]$) o stężeniu od 0,5 do 2 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, w rozpuszczalniku o stosunkowo wysokiej stałej dielektrycznej i wysokim przewodnictwie jonowym, o małej



lepkości (np. węglany: dimetylu, etylumetylu lub pochodne estrów kwasów tłuszczowych). Zgodnie z patentem [174] kompozycję taką używa się do otrzymywania elektrolitu stosowanego w bateriach. Cykloolefina stanowi zwykle od 0,5 do 10% mieszaniny elektrolitu i zostaje poddana procesowi polimeryzacji z otwarciem pierścienia w celu uformowania stałej membrany polimerowej o dużej wytrzymałości. 2-etoksykarbonylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en może być używany jako składnik innej baterii litoorganicznej. Według patentu [175] polimer utworzony między innymi z tego monomeru jest zlokalizowany na granicy pomiędzy katodą i anodą w roztworze elektrolitu. Polimerowa powłoka zapobiega dekompozycji elektrolitu i dzięki temu skutecznie zwiększa ilość cykli pracy baterii.

Kwas bicyklo[2.2.1]hept-5-en 2-karboksylowy, 2-etoksykarbonylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en i ich izomery stosowane są do wytworzenia kompozycji zapachowych. Kompozycje te są składnikami perfum, wód toaletowych, mydeł, żeli pod prysznic, produktów do pielęgnacji włosów, środków dezynfekujących, detergentów jak płyny do mycia naczyń, do mycia okien. Opisana w patencie [176] kompozycja zapachowa, zawierająca pochodną norbornenu wnosi nutkę owocową i sprawia, że zapach wydaje się być bardziej intensywny i wyrafinowany.

Cykloolefiny ulegające polimeryzacji w procesie fotoindukcyjnej metatezy z otwarciem pierścienia, między innymi 2-etoksykarbonylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en, znalazły zastosowanie jako materiały dentystyczne [177]. Z nich formuje się zarówno plomby jak i protezy dentystyczne. Większość stosowanych dotychczas materiałów dentystycznych ulegających sieciowaniu pod wpływem światła widzialnego to dwufunkcyjne metakrylany. Znaczny skurcz, pojawiający się w czasie utwardzania jest ich największą wadą. Cykliczne monomery, którym w czasie polimeryzacji z otwarciem pierścienia towarzyszy bardzo mały skurcz okazały się ich alternatywą.

2-etoksykarbonylo-bicyklo[2.2.1]hept-5-en wraz z innymi cykloolefinami stosuje się przy produkcji obwodów drukowanych tzw. płytek PCB (Printed Circuit Board), które stanowią elementy w konstrukcji urządzeń elektronicznych jak: telewizor, radioodbiornik, monitor czy laptop [178].

Kopolimery norbornenu z żywicą epoksydową lub nowolakową lub innymi pochodnymi norbornenu, zawierającymi różne grupy funkcyjne cechują się wysoką odpornością cieplną. Dlatego stosuje się je jako materiały uszczelniające, izolujące w produkcji części elektronicznych (obwody elektroniczne, półprzewodniki, itp.). W porównaniu z polimerami zawierającymi jedynie fragmenty norbornenowe, te z polarnymi grupami funkcyjnymi: epoksydową, hydroksylową lub jak w przypadku 2-etoksykarbonylo-



bicyklo[2.2.1]hept-5-enu, grupą estrową, charakteryzują się większą adhezją do metalu, toteż posiadają jeszcze lepsze właściwości [179].

Od momentu kiedy technologia płaskich monitorów wymusza konstruowanie coraz to cieńszych wyświetlaczy w zastępstwie tych z wyświetlaczem kineskopowym (cathode ray tube) ogromną popularność zdobyły wyświetlacze LCD. W ich wnętrzu znajdują się diody LED. Ze względu na to, że promieniowanie emitowane przez diodę generuje dużą ilość ciepła, materiał z którego wykonana jest jego obudowa musi być odporny na działanie wysokiej temperatury. Kopolimery pochodnych norbornenu i etylenu, np. w stosunku procentowym 60:40 znalazły zastosowanie jako materiał na obudowę diod. Ma on wysoką przezroczystość i jednocześnie dużą wytrzymałość na działanie wysokiej temperatury [179].

Polimery powstałe w procesie polimeryzacji z otwarciem pierścienia pochodnych norbornenu, które zawierają polarne grupy cyjanowe i estrowe, mogą zastąpić popularne tworzywa polipropylenowe i polichlorowinyłowe. Mają nie tylko lepsze właściwości mechaniczne, tj. niskotemperaturową udurość i twardość, ale również przezroczystość i łatwość modelowania – nadawania kształtu w procesie wtryskiwania lub wytłaczania [180].

2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen i jego pochodne mają wiele potencjalnych zastosowań, takich jak: podstawa konstrukcji usieciowanego bloku polinorbornenowego, stanowiącego powłokę miceli o rdzeniu Co(III)-disalicylaloetylenodiaminy [181], niekowalencyjny promotor adhezji w samonaprawiających się polimerach [182], jako składnik polimerów o właściwościach fotorezystywnych otrzymanych metodą ROMP [183], jako templaty w otrzymywaniu optycznych sensorów tlenowych [184], jako substrat do otrzymywania polimerów zawierających europ, które działają jak materiały będące czujnikami wilgotności [185], jako transportery leków i jonów [186].



IV CEL I ZAKRES PRACY

Przegląd literaturowy wykazuje ogromne znaczenie norbornenu i jego pochodnych jako monomerów w otrzymywaniu nowych materiałów polimerowych dla potrzeb optyki, optoelektroniki, medycyny, w produkcji nowoczesnych form leków, kosmetyków, materiałów opakowaniowych. Związki te, zgodnie z tendencjami światowymi otrzymuje się w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. Niemale znaczenie odgrywają tu reakcje cyklopentadienu z dienofilami, prowadzone w środowisku cieczy jonowych z udziałem katalizatorów.

Celem pracy jest zbadanie możliwości wykorzystania nowych układów katalitycznych z udziałem cieczy jonowych w wybranych reakcjach cykloaddycji cyklopentadienu z dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu i ketonem etylowo-winylowym. Istotne jest, żeby nowo powstałe układy pozwalały uzyskać pożądane pochodne norbornenu z wysoką wydajnością, selektywnością i z możliwie najwyższą szybkością. Układy katalityczne zostały zbudowane z pirydyniowych cieczy jonowych oraz związków o charakterze kwasów Lewisa. Zastosowane kwasy Lewisa, to sole metali: itru, iterbu, cynku i magnezu, w postaci soli z anionem chlorkowym i trifluorometanosulfonianowym.

W ramach pracy zostały wykonane badania kinetyczne. Wyznaczono stałe szybkości reakcji i energie aktywacji w reakcjach prowadzonych bez dodawania katalizatora. Określony został również wpływ:

- rodzaju anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf₂], trifluorometanosulfonianowego [OTf], tetrafluoroboranowego [BF₄] i tris(petnafluoroetylo)trifluorofosforanowego [FAP], przy tym samym kationie cieczy jonowej (N-butylo-3-metylopirydyniowym),
- położenia podstawnika metylowego w pozycji 2, 3 i 4 w kationie N-butylopirydyniowym cieczy z anionem [NTf₂],
- długości łańcucha alkilowego w pozycji N (C₂H₅-, C₄H₉-, C₆H₁₁-) w kationie N-alkilopirydyniowym cieczy z anionem [NTf₂]

na wydajność i selektywność przemiany do pochodnych norbornenu.

W celu wyjaśnienia zależności pomiędzy szybkością reakcji Dielsa-Aldera oraz stereoselektywnością cykloaddycji a właściwościami fizykochemicznymi cieczy jonowych, stosowanych jako środowisko reakcji wyznaczono właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych: gęstość, lepkość dynamiczną, napięcie powierzchniowe. Znajac wartość napięcia powierzchniowego wyznaczono wartości nadmiarowej entropii i energii powierzchniowej.



Dla najaktywniejszych układów katalitycznych przeprowadzono badania krotności ponownego zastosowania takiego układu, po uprzednim wydzieleniu produktów reakcji. Produkty wydzielano metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Dla jednego z układów reakcyjnych porównano metody wydzielania produktów (pochodnych norbornenu) za pomocą ekstrakcji. Kolejne cyklicznie powtarzane reakcje przeprowadzono z wykorzystaniem najlepszego ekstrahenta.

V CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

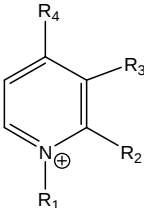
4. Surowce i materiały

4.1. Ciecze jonowe

Środowiskiem przeprowadzonych reakcji Dielsa-Aldera były pirydyniowe ciecze jonowe. W Tabeli 8 przedstawiono ich wzory, nazwy oraz skróty nazw, które będą używane w dalszej części pracy.



Tabela 8. Ciecze jonowe stosowane w pracy

 X⁻, gdzie:						
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁻	Nazwa cieczy jonowej	Oznaczenie
C ₂ H ₅	H	H	H	NTf ₂	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-etylopyrydyniowy	[C ₂ py][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	H	H	NTf ₂	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylopyrydyniowy	[C ₄ py][NTf ₂]
C ₆ H ₁₃	H	H	H	NTf ₂	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-heksylopyrydyniowy	[C ₆ py][NTf ₂]
C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	NTf ₂	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-2-metylopyrydyniowy	[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	NTf ₂	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-3-metylopyrydyniowy	[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	NTf ₂	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-4-metylopyrydyniowy	[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	OTf	trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopyrydyniowy	[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]
C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	BF ₄	tetrafluoroboran N-butylo-3-metylopyrydyniowy	[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]
C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	FAP	tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopyrydyniowy	[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]

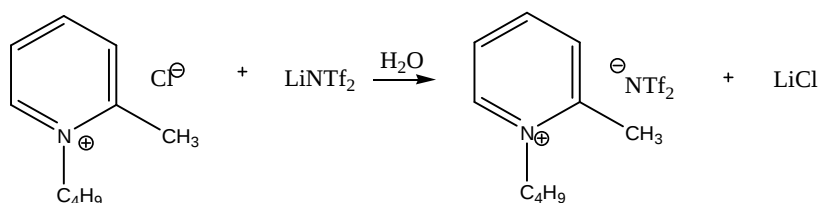


- Trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopirydyniowy (99 %), producent IoLiTec, $M = 298,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Tetrafluoroboran N-butylo-3-metylopirydyniowy (99 %), producent IoLiTec, $M = 237,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-2-metylopirydyniowy, syntezowano z chlorku N-butylo-2-metylopirydyniowego (producent IoLiTec) oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu (producent IoLiTec), według metodyki opisanej w punkcie 4.1.1. $M = 430,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metylopirydyniowy (99 %), producent IoLiTec, $M = 430,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-4-metylopirydyniowy (99 %), producent IoLiTec, $M = 430,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylopirydyniowy (99%), producent IoLiTec, $M = 374,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylopirydyniowy (99%), producent IoLiTec, $M = 415,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylopirydyniowy (99%), producent Aldrich, $M = 443,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-3-metylopirydyniowy (99%), producent Merck, $M = 581,24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ciecze jonowe oczyszczane według metodyki opisanej w punkcie 4.1.2.

4.1.1. Synteza stosowanych w pracy cieczy jonowych

Otrzymywanie bis(trifluorometylosulfonyl)imidku N-butylo-2-metylopyrydyniowego.



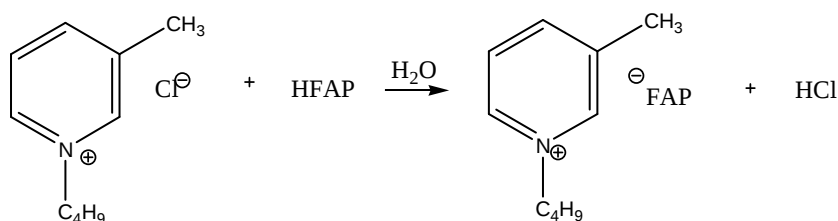
Rys. 38. Równanie reakcji otrzymywania $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$

Do rozpuszczonego w 40 ml wody dejonizowanej chlorku N-butylo-2-metylopirydyniowego (0,25 mola (42,92 g)) dodano roztwór bis(trifluorometylosulfonyl)imidku litu, zawierający 0,25 mola soli litu (68 g) (Rys. 38). Oba roztwory, po umieszczeniu w kolbie kulistej

dokładnie wymieszano. Po kilku minutach reakcji, po zatrzymaniu mieszania, roztwór rozdzielił się na dwie fazy. Fazę górną stanowiła faza wodna z rozpuszczonym chlorkiem litu. Faza dolna zawierała ciecz jonową – bis(trifluorometylosulfonyl)imidek N-butylo-2-metylopirydyniowy. Ciecz jonową wielokrotnie przemywano wodą dejonizowaną w celu całkowitego usunięcia chlorku litu. Przemywanie wykonywano do momentu kiedy pH warstwy wodnej było takie jak wody dejonizowanej. Jednocześnie uzyskano ujemny wynik na obecność chlorków w reakcji z azotanem srebra. Po zakończeniu przemywania ciecz wysuszono (umieszczono ją w suszarce próżniowej o temperaturze 45°C i stopniowo obniżano ciśnienie aż do 5 mbar). Otrzymano 94 g bis(trifluorometylosulfonyl)imidku N-butylo-2-metylo-pirydyniowego. Wydajność reakcji wynosiła 94%.

Stosując taki sam sposób postępowania otrzymano bis(trifluorometylosulfonyl)imidek N-butylo-4-metylopirydyniowy z wydajnością 91%.

Otrzymywanie tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu N-butylo-3-metylopirydyniowego.



Rys. 39. Równanie reakcji otrzymywania [C₄-3-C₁py][FAP]

Do 0,1 mola (17,168 g) chlorku butylo-3-metylopirydyniowego rozpuszczonego w 40 ml wody dejonizowanej dodano kwas tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowy (0,1 mol; 53,61g) (Rys. 39). Całość dokładnie wymieszano i po kilku minutach od zaprzestania mieszania zaobserwowano rozwarstwienie roztworu. Dolną fazę stanowiła ciecz jonowa tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy. Górna faza (wodna) zawierała jony chlorowodorowe. Wielokrotne przemywanie fazy dolnej wodą dejonizowaną pozwalało otrzymać ciecz jonową [C₄-3-C₁py][FAP], pozbawioną chlorków i o pH obojętnym. Wodę, która pozostała w fazie cieczy jonowej oddestylowano pod próżnią, ciągle mieszając w temperaturze 50°C przez 48 godzin. Zawartość wody wynosiła 14 ppm a zawartość chlorków 5 ppm.

Budowę cieczy jonowych potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego: ¹HNMR i ¹³CNMR, przesunięcia chemiczne (δ) podano w ppm, stałe sprzężenia *J*



w Hz, multiplety oznaczono stosując skróty: s – singlet, d – dublet, t – tryplet, q – kwartet, quin – kwintet, m – multiplet.

[C₂py][NTf₂]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 1,51 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 4,54 [q, J=7,3 Hz, CH₂], 7,91 [t, J=7,1 Hz, 2CH], 8,42 [t, J=8,1 Hz, CH] 8,71 [d, J=5,9 Hz, 2CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 15,29; 57,24; 128,16; 143,86; 145,29.

[C₄py][NTf₂]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,80 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 1,28 [dq, J=7,4 Hz, CH₂], 1,91 [quin, J=7,6 Hz, CH₂], 4,52 [t, J=7,6 Hz, CH₂], 7,95 [t, J=7,1 Hz, CH], 8,47 [t, J=7,8 Hz, CH], 8,77 [d, J=5,9 Hz, CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 12,36; 18,73; 32,72; 61,75; 128,13; 144,22; 145,41.

[C₆py][NTf₂] ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,74 [t, J=7,6 Hz, CH₃], 1,18-1,30 [br, m, 3CH₂], 1,96 [br, m, CH₂], 4,57 [t, J=7,6 Hz, CH₂], 7,98 [t, J=6,8 Hz, 2CH], 8,51 [t, J=7,8 Hz, CH], 8,83 [d, J=5,9 Hz, 2CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 13,04; 21,81; 25,15; 30,56; 30,95; 62,01; 128,18; 144,27; 145,45.

[C₄-2-C₁py][NTf₂]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,84 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 1,35 [dq, J=14,6, 7,2 Hz, CH₂], 1,82 [m, CH₂], 2,76 [s, CH₃], 4,43 [m, CH₂], 7,7 [t, J=6,8 Hz, CH], 7,82 [d, J=8,3 Hz, CH], 8,23 [t, J=7,8 Hz, CH], 8,65 [d, J=5,9 Hz, CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 12,48; 18,97; 19,17; 57,84; 125,47; 130,29; 144,69; 144,78; 155,12.

[C₄-3-C₁py][NTf₂]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,74 [t, J=7,1 Hz, CH₃], 1,18-1,30 [m, CH₃, CH₂], 1,96 [m, CH], 4,57 [t, J=7,3 Hz, CH₂], 7,99 [t, J=6,8 Hz, CH], 8,51 [t, J=7,8 Hz, CH], 8,83 [d, J=6,4 Hz, CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 13,04; 21,82; 25,15; 30,57; 30,95; 62,02; 128,19; 144,27; 145,46.

[C₄-4-C₁py][NTf₂]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,85 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 1,29 [dq, J=14,8, 7,3 Hz, CH₂], 1,89 [dt, J=14,8, 7,5 Hz, CH₂], 2,55 [s, CH₃], 4,48 [t, J=7,6 Hz, CH₂], 7,77 [d, J=6,4 Hz, 2CH₂], 8,59 [d, J=6,8 Hz, 2CH₂], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 12,45; 18,17; 20,95; 32,75; 60,74; 128,63; 143,09; 159,69.

[C₄-3-C₁py][OTf]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,74 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 1,21 [m, CH₂], 1,87 [m, CH₂], 2,40 [s, CH₃], 4,54 [t, J=7,1 Hz, CH₂], 7,85 [t, J=6,8 Hz, CH], 8,33 [d, J=7,8 Hz, CH], 8,79 [d, J=5,9 Hz, CH], 8,85 [br, m, CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 12,67; 17,42; 18,89; 32,83; 61,10; 127,28; 139,61; 141,65; 144,53; 145,82.

[C₄-3-C₁py][BF₄]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,61 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 1,08 [m, CH₂], 1,76 [m, CH₂], 2,32 [s, CH₃], 4,40 [t, J=7,1 Hz, CH₂], 7,75 [t, J=6,8 Hz, CH], 8,20 [d, J=7,8 Hz, CH], 8,54 [d, J=5,9 Hz, CH], 8,61 [br, s, CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 12,69; 17,29; 18,84; 32,60; 61,12; 127,23; 139,64; 141,35; 144,23; 145,68.



[C₄-3-C₁py][FAP]: ¹HNMR (400 MHz, D₂O): δ 0,73 [t, J=7,3 Hz, CH₃], 1,18 [m, CH₂], 1,76 [m, CH₂], 2,30 [s, CH₃], 4,21 [t, J=7,6 Hz, CH₂], 7,56 [t, J=7,1 Hz, CH], 8,04 [d, J=8,3 Hz, CH], 8,13 [m, 2CH], ¹³CNMR (400 MHz, D₂O): 11,71; 16,14; 18,47; 32,41; 61,72; 121,61; 140,20; 140,44; 142,60; 145,86.

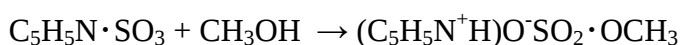
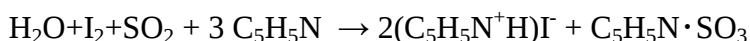
4.1.2. Oczyszczanie cieczy jonowych

Wszystkie stosowane w pracy ciecze jonowe z anionem bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowym oraz tris(petnafluoroetyl)trifluorofosforanowym, przemywano wodą dejonizowaną w celu usunięcia pozostałości chlorków, kwasów lub jonów metali. Oczyszczanie prowadzono przez dodanie do cieczy jonowej niewielkiej ilości wody dejonizowanej (około 2 ml na 5 ml IL). Ciecz wytrząsano przez minutę w rozdzielaczu. Po rozdzieleniu faz, oddzielano warstwę wodną. Czynność powtarzano do czasu, gdy w zebranej warstwie wodnej nie stwierdzono zawartości jonów chlorkowych (próba z AgNO₃). Jednocześnie przemywanie prowadziło do uzyskania pH warstwy wodnej identycznego jak dla wody dejonizowanej. Nie oczyszczano trifluorometanosulfonianu N-butylo-3-metylopirydy-niowego, ze względu na doskonałą rozpuszczalność w wodzie. Wszystkie ciecze po oczyszczaniu osuszano pod próżnią (temp. 55°C, ciśnienie 4 mbar) do uzyskania zawartości wody < 100 ppm.

4.1.3. Oznaczanie zawartości wody

Bezpośrednio przed przeprowadzeniem syntezy pochodnej norbornenu oznaczano zawartość wody w cieczy jonowej. Wykorzystywano do tego kulometryczną metodę Karla-Fischera. Kulometria jest metodą analizy elektrochemicznej, w której masę oznaczanej substancji określa się na podstawie zmierzonego ładunku elektrycznego, potrzebnego do zmiany stopnia utlenienia oznaczanej substancji.

Próbkę badanej substancji wstrzykiwano się do zbiornika, zawierającego titrat. Następnie na automatycznym titratorze wpisywano masę próbki. W tym czasie zachodzą następujące reakcje chemiczne:



Urządzenie przedstawione na Rys. 40 automatycznie oblicza ilość wody (w ppm) w próbce, w oparciu o wprowadzoną masę oraz mierząc ładunek zużywany na wygenerowanie titranta, który następnie reaguje z analitem, a dokładnie z wodą obecną w próbce cieczy jonowej.



Rys. 40. Zestaw do mierzenia zawartości wody metodą Karla Fischera (Metrohm)

4.1.4. Właściwości stosowanych w pracy cieczy jonowych

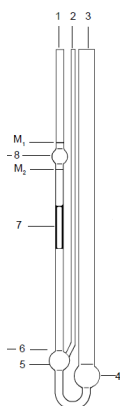
Ze względu na bardzo dużą liczbę możliwych do otrzymania cieczy jonowych właściwości tej nowej grupy substancji są mało znane. Wielkościami najczęściej oznaczanymi ze względu na potrzeby badań i zastosowań są: gęstość (ρ), lepkość dynamiczna (η), temperatura topnienia T_{top} , temperatura dekompozycji T_{dec} , objętość molowa V_m , rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach organicznych. Stosowane w pracy pirydyniowe ciecze jonowe również nie mają pełnej charakterystyki. Poniżej przedstawiono podstawowe właściwości stosowanych w pracy cieczy jonowych. Część z nich została samodzielnie wyznaczona doświadczalnie, część – przestawiona w Tabeli 9 pochodzi z informacji literaturowych.

Tabela 9. Masy molowe, objętości molowe, temperatury topnienia i temperatury dekompozycji pirydyniowych cieczy jonowych

Ciecze jonowe	M [g·mol ⁻¹]	V _m [cm ³ ·mol ⁻¹] 293,15 K	T _{top} [K]	T _{dec} (T _{start} / T _{onset}) [K]
[C ₂ py][NTf ₂]	388,31	253,47	233 [144]	
[C ₄ py][NTf ₂]	416,36	285,97	299 [144] 296 [146]	
[C ₆ py][NTf ₂]	444,19	321,41	273 [147] 269 [148]	605/668 [147]
[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]	430,39	291,58	196 [151]	
[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]	430,37	302,03	188 [151]	590/670 [147]
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]	430,37	304,59		548 [150]
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]	298,29	230,00		
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]	235,05	199,77	288 [149]	506/637 [150]
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]	581,24	366,77		

4.1.4.1. Pomiary lepkości cieczy jonowych

W momencie rozpoczęcia pracy z pirydynowymi cieczami jonowymi ich lepkości dynamiczne nie były znane. W związku z tym, dla potrzeb realizacji pracy doktorskiej zostały one wyznaczone doświadczalnie. Do pomiarów zastosowano kapilarny wiskozymetr typu Ubbelohda. Wartości lepkości kinematycznej wyznaczono poprzez pomiar czasu potrzebnego na pokonanie przez ciecz jonową o objętości około 2 ml odcinka pomiędzy punktami M₁ i M₂, zaznaczonego na Rys. 41. W czasie pomiarów wiskozymetr był umieszczony w termostatowanej łaźni zaopatrzonej w mieszadło oraz dwie termopary.



Rys. 41. Wiskozymetr kapilarny typu Ubbelohda

Wartość lepkości kinematycznej wyznaczano z równania:



$\mu = K \cdot (t - y)$ gdzie:

μ – lepkość kinematyczna [mm^2/s]

K – stała wiskozymetru 1,002

t – czas przepływu płynu przez kapilarę [s]

y – poprawka uwzględniająca energię kinetyczną 0,03 [s]

Każdy pomiar powtarzano siedmiokrotnie, a jako wartość końcową przyjęto średnią arytmetyczną z wykonanych pomiarów.

Współczynnik lepkości dynamicznej (ν) wyznaczano z równania:

$$\nu = \mu \cdot \rho$$

Gęstość cieczy jonowej wyznaczano metodą pomiaru masy znanej objętości cieczy. Wartość końcową obliczono, jak w przypadku lepkości, ze średniej arytmetycznej pomiarów.

4.1.4.2. Rozpuszczalność cieczy jonowych

Badanie rozpuszczalności cieczy jonowych wykonano poprzez dodanie do 1 ml cieczy jonowej 1 ml rozpuszczalnika. Obserwowano czy po wymieszaniu powstanie jednolity roztwór, czy nastąpi rozdział faz – na fazę cieczy jonowej i fazę stosowanego rozpuszczalnika. W przypadku otrzymania dwóch faz zwracano uwagę na to, czy fazy te mają taką samą objętość jak objętość użytego w eksperymencie rozpuszczalnika, czy też są to układy częściowo mieszalne.



Tabela 10. Rozpuszczalność stosowanych w pracy cieczy jonowych

Ciecze jonowe	Aceton	Metanol	Heksan	Cykloheksan	Pentan	Oktan	Eter dietylowy	Eter dibutyłowy	Benzen	Toluen	Woda	Dichlorometan	Chlorek metylenu
[C ₂ py][NTf ₂]													
[C ₄ py][NTf ₂]													
[C ₆ py][NTf ₂]													
[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]													
[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]													
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]													
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]													
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]													
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]													

	Całkowita rozpuszczalność
	Częściowa rozpuszczalność
	Brak rozpuszczalności



4.1.4.3. Pomiar napięcia powierzchniowego

W momencie rozpoczęcia pracy z pirydynowymi cieczami jonowymi napięcie powierzchniowe cieczy w różnych temperaturach nie było znane. W związku z tym, dla potrzeb realizacji pracy doktorskiej zostało ono wyznaczone doświadczalnie. Napięcie powierzchniowe zmierzono za pomocą cyfrowego Tensiometru K10ST (KRUSS GmbH, Niemcy) w warunkach termostatowania w temperaturze (20 – 50°C). Stosowano metodę pomiaru siły potrzebnej do oderwania pierścienia platynowego od powierzchni cieczy. Każdy pomiar został wykonany siedmiokrotnie a wynik stanowi średnią ze wszystkich pomiarów.

4.2. Stosowane katalizatory

Pirydyniowe ciecze jonowe (Tabela 8) stosowano w badanych cykloaddycjach Dielsa-Aldera po dodaniu katalizatora. Rolę katalizatorów spełniały kwasy Lewisa. Stosowano sole metali: chlorki i trifluorometanosulfoniany itru, iterbu, cynku i magnezu:

YCl_3 (99,99 %), Aldrich, $M = 195,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Y}(\text{OTf})_3$ (99,99 %), Aldrich, $M = 536,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

YbCl_3 (99,99 %), Aldrich, $M = 279,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (99,99 %), Aldrich, $M = 620,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (99,99 %), Aldrich, $M = 322,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

MgCl_2 (99,99 %), Aldrich, $M = 95,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (99,99 %), Aldrich, $M = 363,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

ZnCl_2 (99,99 %), Aldrich, $M = 136,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4.3. Surowce stosowane w reakcji Dielsa-Aldera

Dieny:

Dicyklopentadien (95 %), Fluka, $M = 132,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dienofile:

Akrylan etylu (99 %), Aldrich, $M = 100,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Keton etylowo-winyłowy (97 %), Aldrich, $M = 84,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Maleinian dimetylu (96 %), Aldrich, $M = 144,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Wzorzec:

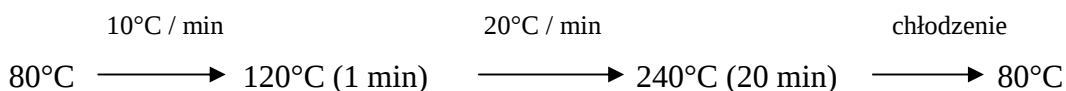
Cykloheksanon (99 %), POCH S.A., $M = 98,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



5. Metody analityczne stosowane w analizie produktów cykloaddycji

5.1. Metoda chromatografii gazowej

Przebieg reakcji cykloaddycji cyklopentadienu z wymienionymi dienofilami monitorowano stosując metodę chromatografii gazowej. Analizy wykonywano na aparacie Carlo Erba GC 8000 TOP. Aparat wyposażony był w detektor FID, kolumnę RXITM-17 (Restek) o długości 30 m, średnicy 0,53 mm i grubości filmu 1,5 µm. Warunki prowadzenia analiz były następujące: gaz nośny hel (4 ml/min), temperatura dozownika 250°C, temperatura detektora 260°C. Wodór do detektora FID doprowadzano z szybkością 1 ml/min. Stosowany program temperaturowy przedstawiono na Rys. 42.



Rys. 42. Schemat programu temperaturowego stosowanego w analizie GC

Analizę jakościową oparto na porównaniu czasów retencji poszczególnych pików z czasami retencji substancji wzorcowych.

W Tabeli 11 zestawiono względne czasy retencji związków chemicznych – występujących w syntezach.

Tabela 11. Czasy retencji substratów i produktów cykloaddycji

Lp.	Czas retencji	związek chemiczny obecny w środowisku reakcji
1	1,00	cyklopentadien
2	1,35	akrylan etylu
3	1,38	keton etylowo-winyłowy
4	2,59	cykloheksanon
5	3,03	dicyklopentadien
6	4,19	<i>egzo</i> -2-propanoilo-5-norbornen
7	4,88	<i>endo</i> -2-propanoilo-5-norbornen
8	4,45	maleinian dimetylu
9	8,45	<i>egzo</i> , <i>egzo</i> -2-etoksykarbonylo-5-norbornen
10	8,87	<i>endo</i> , <i>endo</i> -2-etoksykarbonylo-5-norbornen
11	9,55	<i>egzo</i> , <i>egzo</i> -2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen
12	9,95	<i>endo</i> , <i>endo</i> -2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen



5.1.1. Obliczenia konwersji dienofila i stereoselektywności reakcji

Konwersję dienofila wyznaczano posługując się metodą wzorca wewnętrznego. Cykloheksanon był inertną substancją wzorcową, dodawaną do mieszaniny reakcyjnej. Ilość substancji wzorcowej nie zmieniała się w czasie reakcji i wynosiła 0,02 g/250 μ l cieczy jonowej. Do obliczenia konwersji dienofila, wykorzystywano stosunek powierzchni piku dienofila do powierzchni piku wzorca w momencie rozpoczęcia reakcji i po czasie t . Można to zapisać wzorem:

$$K_1 = \frac{\frac{P_{S_0}}{P_{W_0}} - \frac{P_{S_t}}{P_{W_t}}}{\frac{P_{S_0}}{P_{W_0}}}$$

K_1 – konwersja dienofila,

P_{S_0} – powierzchnia piku dienofila zmierzona w momencie rozpoczęcia reakcji,

P_{S_t} – powierzchnia piku dienofila zmierzona w czasie reakcji t ,

P_{W_0} – powierzchnia piku wzorca zmierzona w momencie rozpoczęcia reakcji,

P_{W_t} – powierzchnia piku wzorca zmierzona w czasie reakcji t .

Po pomnożeniu przez 100% otrzymano konwersję wyrażoną w procentach:

$$K = K_1 \cdot 100\%$$

Wydajność obliczano z ilości oznaczonej chromatograficznie pochodnej norbornenu w odniesieniu do ilości dienofila wprowadzonego do reakcji.

Selektywność S , rozumianą jako stosunek ilości izomeru *endo* do *egzo* obliczano z wielkości powierzchni pików stereoizomerów, ustalonych metodą chromatografii gazowej.

$$S = \frac{P_{endo}}{P_{egzo}}$$

S – selektywność

P_{endo} – powierzchnia piku izomeru *endo*,

P_{egzo} – powierzchnia piku izomeru *egzo*.



6. Badania kinetyczne przebiegu reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych

6.1. Sposób wyznaczenia stałych szybkości reakcji

Reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem, akrylanem etylu i cyklopentadienem oraz ketonem etylowo-winylowym i cyklopentadienem są reakcjami drugiego rzędu.

Szybkość reakcji zależy tu od stężenia dwóch substratów oraz od wartości stałej szybkości:

$$v = k \cdot C_{dienofila} \cdot C_{dienu}$$

Zapisując szybkość reakcji w postaci:

$$v = \frac{-dC_{substratu}}{dt}$$

można otrzymać:

$$\frac{-dC_{substratu}}{dt} = k \cdot C_{dienofila} \cdot C_{dienu}$$

$$\frac{-dC_{dienofila}}{C_{dienofila}} + \frac{-dC_{dienu}}{C_{dienu}} = k \cdot dt$$

Całkując obustronnie w zakresie od stężenia początkowego dla dienu i dienofila do stężenia końcowego i od czasu początkowego do końcowego otrzymuje się:

$$-\int_{C_{dienofila}}^{C_{dienofila}^0} \frac{dC_{dienofila}}{C_{dienofila}} - \int_{C_{dienu}}^{C_{dienu}^0} \frac{dC_{dienu}}{C_{dienu}} = \int_t^{t^0} k \cdot dt$$

Po scałkowaniu uzyskuje się:

$$\ln C_{dienofila} - \ln C_{dienofila}^0 + \ln C_{dienu} - \ln C_{dienu}^0 = -k \cdot t$$

$$\ln \frac{C_{dienofila}}{C_{dienofila}^0} + \ln \frac{C_{dienu}}{C_{dienu}^0} = -k \cdot t$$

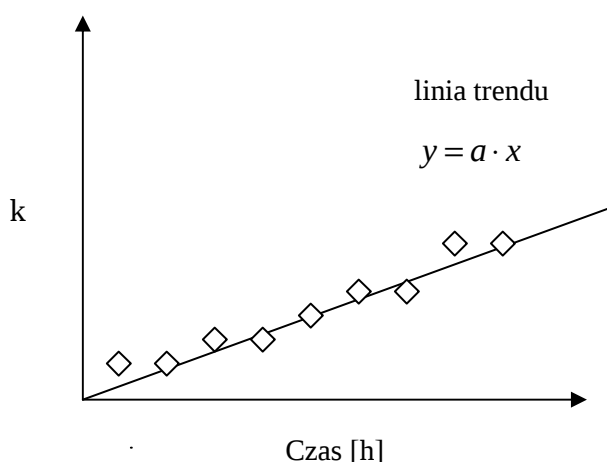
Z tego wynika wartość stałej k:

$$k \cdot t = -\left(\ln \frac{C_{dienofila}}{C_{dienofila}^0} + \ln \frac{C_{dienu}}{C_{dienu}^0}\right)$$



Można więc wyznaczyć wartości sumy ujemnych logarytmów naturalnych z ilorazów stężeń (stężenia w danym czasie t do stężenia początkowego) i wykreślić zależność tej wartości od czasu. Wartości stałej szybkości reakcji obliczono dzieląc wartość współczynnika kierunkowego linii trendu, przebiegającej przez punkty wykresu i początek układu współrzędnych.

$$k = \frac{-(\ln \frac{C_{dienofila}}{C_{dienofila}^0} + \ln \frac{C_{dienu}}{C_{dienu}^0})}{C_{dienu}^0 - C_{dienofila}^0}$$



Do wyznaczenia wartości stałych szybkości reakcji posługiwano się stężeniami reagentów, wyliczonymi podczas ustalania konwersji dienofila. Obliczenia stężeń reagentów wykonano metodą wzorca wewnętrznego, stosując chromatografię gazową. Eksperymenty przeprowadzono wg sposobu opisanego w punkcie 8.1.

6.2. Obliczanie energii aktywacji reakcji

Znajomość wartości stałych szybkości reakcji w co najmniej trzech temperaturach pozwala wyznaczyć energię aktywacji reakcji:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

k – stała szybkości reakcji,



A – współczynnik częstości zderzeń aktywnych,

E_a – energia aktywacji,

R – stała gazowa,

T – temperatura.

Wyznaczając zależność logarytmu naturalnego ze stałej szybkości reakcji od odwrotności temperatury uzyskano prostą opisaną równaniem $y = ax + b$, gdzie:

$$y = \ln k$$

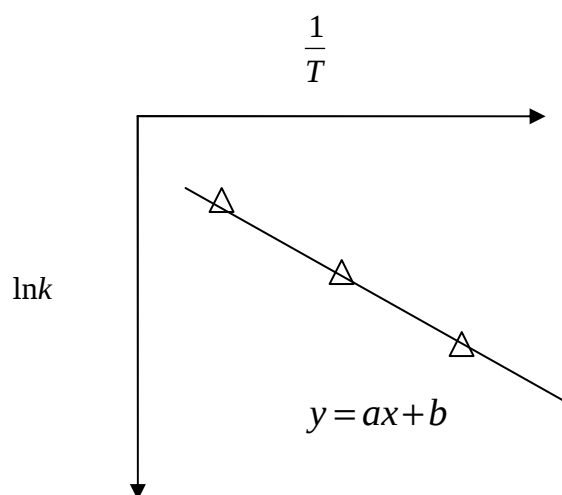
$$x = \frac{1}{T}$$

$$a = -\frac{E_a}{R}$$

$$b = \ln A$$

Znając wartość parametrów a i b wyznaczono wartość energii aktywacji E_a .

$$E_a = -R \cdot a$$





7. Metody analityczne stosowane w badaniach układów katalitycznych używanych w reakcjach cykloaddycji

7.1. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni

Ciecze jonowe jak i układy katalityczne zbudowane z cieczy jonowej i katalizatora były badane metodą spektroskopii w podczerwieni IR. Porównano widma próbek wyjściowych układów katalitycznych (ciecz jonowa + katalizator) oraz po przeprowadzeniu procesu cykloaddycji i wyodrębnieniu produktu. Stosowano spektrofotometr Thermo Electron Corporation, FT-IR Nicolet 380. Próbkę przygotowywano w następujący sposób: pomiędzy 2 pastylki wykonane z KBr wprowadzano kroplę cieczy jonowej lub układu katalitycznego i mierzono widmo po uprzednim usunięciu tła.

7.2. Spektroskopia UV-Vis

Podobnie jak w przypadku badania metodą IR wykonywano widma cieczy jonowych z katalizatorem (wyjściowe układy katalityczne) i po przeprowadzeniu reakcji. Stosowano spektrofotometr UV/Vis Pharo 300. Próbki do badania układów katalitycznych przygotowywano poprzez sporządzenie roztworu 0,1 ml układu katalitycznego w 1 ml dichlorometanu. Widma cieczy jonowych przygotowano w warunkach bezrozpuszczalnikowych.

Spektrofotometr UV/Vis Pharo 300 wykorzystywano przy wyznaczaniu polarności cieczy jonowych. Do 3 ml cieczy jonowej znajdującej się w zakręcaniej fiole 4 ml dodano 0,002 g barwnika Reichardta. Zawartość fioleki mieszano przez 30 minut. Następnie wykonano widmo cieczy jonowej zawierającej rozpuszczony barwnik. Odczytano położenie maksymalnego pasma absorpcji i wyznaczono wartość E_T oraz E_T^N dla każdej z badanych pirydyniowych cieczy jonowych. Uzyskane wartości służyły do oznaczenia polarności cieczy jonowej w skali Reichardta.

7.3. Badania rozkładu termicznego

Pomiary wykonano na termowadze własnej konstrukcji o dokładności 0,1 % ubytku masy. Pomiar temperatury prowadzono za pomocą termopary Pt i Rh-Pt. Dokładność pomiaru została sprawdzona przez pomiar rozkładu substancji wzorcowej -



szczawianu wapnia [187]. 100 mg cieczy jonowej umieszczono w platynowej szalce. Szalkę umieszczono w komorze termowagi, która umożliwiała dokładną kontrolę atmosfery gazowej i temperatury. Temperaturę podnoszono z szybkością 15 K/min aż do osiągnięcia 1000 K i utrzymując atmosferę azotu. Zarejestrowane zmiany ubytku masy w funkcji temperatury – krzywe TG oraz krzywe różniczkowe DTG, wygładzono numerycznie [188].

7.4. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Czystość i budowę cieczy jonowych sprawdzono za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego. Widma zarejestrowano w warunkach bezrozpuszczalnikowych. Badaną próbkę cieczy jonowej umieszczano w probówce zawierającej deuterowaną wodę. Widma ^1H i ^{13}C NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance 400. Widma zestawiono w punkcie 4.1.1.

8. Sposób prowadzenia cykloaddycji

8.1. Reakcja w różnych rozpuszczalnikach (cieczach jonowych) bez katalizatora

Reakcję cykloaddycji prowadzono w zakręcanych fiolkach o pojemności 4 ml. W każdej z nich znajdował się wirnik mieszadła magnetycznego. Do fiolki wprowadzano kolejno: rozpuszczalnik (ciecz jonowa, zawsze w ilości 250 μl) cykloheksanon (wzorec wewnętrzny w analizie GC, w ilości 10 μl), dienofil np. maleinian dimetylu (0,144 g; 1 mmol), akrylan etylu (0,100 g; 1 mmol) lub keton etylowo-winyłowy (0,0841 g; 1 mmol). Tak przygotowany roztwór analizowano metodą GC. Próbką ta stanowiła roztwór wyjściowy. Do niej dodawano cyklopentadien w ilości 0,099 g (1,5 mmol). Fiolkę z roztworem reakcyjnym umieszczano w termostatowanej łaźni ogrzanej do ustalonej temperatury. Z roztworu reakcyjnego w odstępach czasowych co 30 minut od momentu dodania cyklopentadienu pobierano próbki do analiz (15 minutowych w przypadku reakcji ketonu etylowo-winyłowego) lub do uzyskania konwersji dienofila powyżej 90%.

Rozpuszczalnikami były ciecze jonowe: bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-etylopirydyniowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylopirydyniowy, bis(trifluoro-metylosulfonylo)imidek N-heksylopirydyniowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-2-metylopirydyniowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek



N-butylo-3-metylopirydyniowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-4-metylopirydyniowy, trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopirydyniowy, tetrafluoroboran N-butylo-3-metylopirydyniowy oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy.

Badania przebiegu reakcji prowadzono w następujących temperaturach: 25°C, 35°C i 45°C.

8.2. Reakcje w cieczach jonowych zawierających katalizatory typu kwasów Lewisa

Reakcję prowadzono w zakręcanych fiolkach o pojemności 4 ml. W każdej z nich znajdował się wirnik mieszadła magnetycznego. Do fiolki wprowadzano kolejno: katalizator w ilości od 0,0025 – 0,1 mmol, co odpowiadało 1 – 10 %mol względem dienofila, odpowiednią ciecz jonową – zawsze w ilości 250 µl, cykloheksanon jako wzorzec wewnętrzny w analizie GC (10 µl), dienofil np. maleinian dimetylu w ilości 0,144 g (1 mmol), akrylan etylu 0,100 g (1 mmol) lub keton etylowo-winyłowy 0,084 g (1 mmol). Tak przygotowany roztwór analizowano metodą GC. Do roztworu wyjściowego jednorazowo dodano cyklopentadien w ilości 0,099 g (1,5 mmola). Fiolkę z mieszaniną reakcyjną umieszczano w termostатовanej łaźni, ogrzanej do temperatury 25°C. W odstępach 15 minutowych od momentu dodania cyklopentadienu pobierano do analiz próbki mieszaniny reakcyjnej. Reakcję prowadzono do uzyskania konwersji dienofila powyżej 90%.

Stosując różne ilości katalizatorów przeprowadzono badania wpływu stężenia katalizatora. Stężenie katalizatora określano zawsze względem dienofila (kolejno maleinianu dimetylu, akrylanu etylu, ketonu etylowo-winyłowego). Katalizatory: trifluorometanosulfonian itru, iterbu, magnezu, cynku i litu oraz chlorki itru, iterbu, magnezu i cynku stosowano w ilości 0,0025 - 0,1 mmol. Zawartość katalizatora wyrażano jako jego procent molowy względem dienofila.

Rozpuszczalnikami były ciecze jonowe: bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-etylopirydyniowy, N-butylopirydyniowy, N-heksylopirydyniowy, N-butylo-2-metylopirydyniowy, N-butylo-3-metylopirydyniowy, N-butylo-4-metylopirydyniowy, trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopirydyniowy, tetrafluoroboran N-butylo-3-metylopirydyniowy oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy.



8.3. Badania stabilności układów katalitycznych w reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem

Układy katalityczne utworzono poprzez rozpuszczenie w kolbce od 0,08 mmol do 0,32 mmol katalizatora (trifluorometanosulfonianu magnezu, litu, chlorków itru lub iterbu) w 2 ml bis(trifluorometylosulfonylo)imidku N-heksylopirydyniowym, bis(trifluorometylosulfonylo)imidku N-butylo-4-metylopirydyniowego. Do kolby dodano maleinian dimetylu 1,152g (8 mmoli) oraz cykloheksanon 0,16 ml (0,1592 g). Tak przygotowany roztwór analizowano metodą GC. Stanowił on roztwór wyjściowy do syntez. Następnie dodano cyklopentadien w ilości 0,792 g (12 mmoli). Kolbę z mieszaniną umieszczano w termostatowanej łaźni ogrzanej do temperatury 25°C. Próbki mieszaniny reakcyjnej pobierano w 15 minutowych odstępach czasowych, licząc od momentu dodania cyklopentadienu, do uzyskania stopnia konwersji dienofila powyżej 90%.

Otrzymany roztwór poreakcyjny zawierał izomery *endo* i *egzo* 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu, układ katalityczny katalizator – ciecz jonowa, nieprzereagowany maleinian dimetylu i cyklopentadien oraz wzorzec. Do wyizolowania izomerów norbornenu stosowano destylację pod obniżonym ciśnieniem lub ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. W czasie tych operacji prowadzono regenerację układu katalitycznego.

Podczas destylacji pod obniżonym ciśnieniem mieszaninę izomerów oddestylowywano w temp. 85°C pod ciśnieniem 20 Pa.

W czasie wyodrębniania ekstrakcyjnego roztwór poreakcyjny traktowano pięciokrotnie rozpuszczalnikiem organicznym (n-heksanem lub eterem dibutyłowym lub mieszaniną tych rozpuszczalników w stosunku objętościowym 1:3). Mieszaninę poreakcyjną wytrząsano z ekstrahentem przez 5 minut. Po rozdzieleniu się faz odbierano fazę organiczną, zawierającą rozpuszczalnik organiczny wraz z 2,3-dimetoksykarbonylo-5-norbornenem i nieprzereagowanymi surowcami. Warstwa dolna zawierała układ katalityczny. Rozpuszczony w niej ekstrahent usuwano przez oddestylowanie pod ciśnieniem atmosferycznym. Połączone warstwy organiczne poddawano destylacji, początkowo pod ciśnieniem atmosferycznym w celu regeneracji ekstrahenta, a następnie pod ciśnieniem obniżonym do około 100 Pa aby wydzielić izomery *endo* i *egzo* 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. Do zregenerowanego układu katalitycznego wprowadzano nowe surowce w podanych poprzednio ilościach i reakcję prowadzono ponownie. Powtarzalność syntez w oparciu o wskaźnik konwersji świadczyła o stabilności i aktywności układu katalitycznego.



8.4. Badania stabilności układów katalitycznych w reakcji ketonu etyloowo-winyłowego z cyklopentadienem

Stabilność układów katalitycznych otrzymanych poprzez rozpuszczenie 0,039 g (0,02 mmol) YCl_3 w 2 mmol odpowiedniej cieczy (0,8601 g bis(trifluorometylosulfonylo)imidku N-butylo-3-metylopirydyniowym lub 0,6000 g w przypadku trifluorometanosulfonianu N-butylo-3-metylopirydyniowego) badano w cykloaddycji pomiędzy ketonem etyloowo-winyłowym i cyklopentadienem. Po rozpuszczeniu katalizatora dodawano dienofil 0,1688 g (2 mmole) oraz cykloheksanon 0,0398 g. Tak przygotowany roztwór analizowano metodą GC. Rozpoczęcie przebiegu reakcji następowało po dodaniu cyklopentadienu w ilości 0,1998 g (3 mmole). Kolbę z roztworem reakcyjnym umieszczano w termostатовanej łaźni o temperaturze 25°C. Próbkę do analizy metodą GC pobierano po 5 lub 20 minutach licząc od momentu dodania cyklopentadienu. Reakcję prowadzono do uzyskania konwersji dienofila powyżej 90%. Mieszaninę izomerów *endo* i *egzo* 2-propanoilo-5-norbornenu izolowano z roztworu poreakcyjnego metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Odbierano je w temperaturze 52°C pod ciśnieniem 20 Pa. Układ katalityczny pozostawał w niedogonie destylacyjnym. Dodano do niego nowe ilości surowców w podanych powyżej ilościach i ponownie prowadzono reakcję. Krotność recyklingu układu katalitycznego świadczyła o jego stabilności.

9. Wyznaczanie właściwości fizycznych cieczy jonowych

9.1. Gęstość, lepkość dynamiczna i napięcie powierzchniowe pirydyniowych cieczy jonowych

Ciecze jonowe od stosunkowo niedawna stosuje się jako rozpuszczalniki w reakcjach chemicznych. W większości wypadków właściwości fizyczne tych związków nie zostały jeszcze określone. Na potrzeby rozważań na temat wpływu danej cieczy jonowej na przebieg reakcji cykloaddycji w tej pracy wyznaczono podstawowe właściwości stosowanych pirydyniowych cieczy jonowych, ponieważ w momencie rozpoczęcia badań w ramach realizacji pracy doktorskiej te właściwości nie były znane. Wyznaczono gęstość, lepkość dynamiczną, napięcie powierzchniowe, nadmiarową entropię powierzchniową, nadmiarową energię powierzchniową, temperaturę



dekompozycji, wartości parametru określającego polarność cieczy jonowej. Pierwsze trzy wielkości zestawiono w Tabela 12.

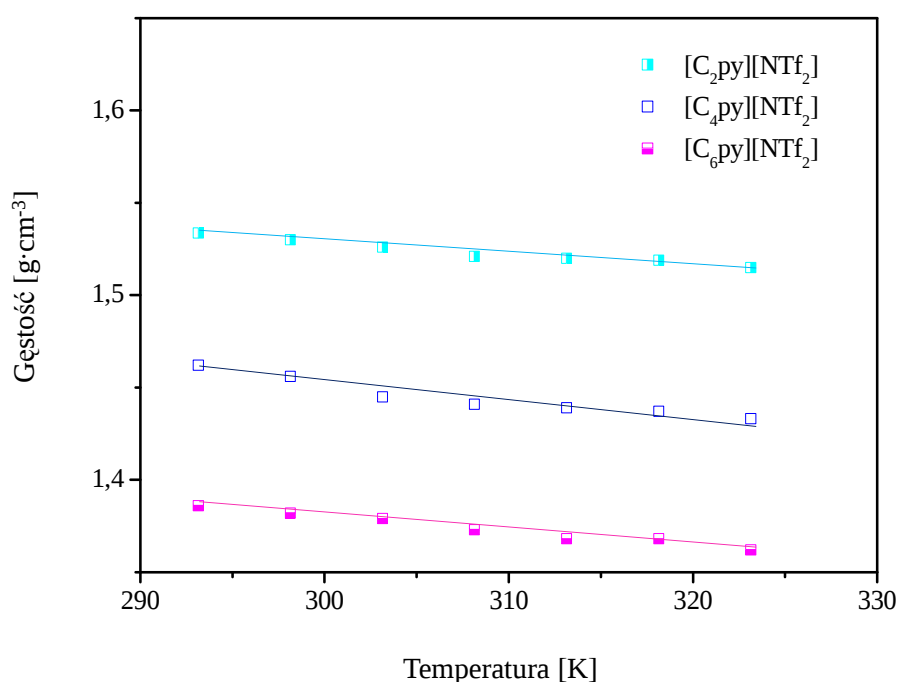
Tabela 12. Wyznaczone eksperymentalnie właściwości cieczy jonowych: gęstość, lepkość dynamiczna oraz napięcie powierzchniowe pirydyniowych cieczy jonowych

Temperatura [K]	Gęstość [g·cm ⁻³]	Lepkość dynamiczna [mPa·s]	Napięcie powierzchniowe [mN·m ⁻¹]
[C ₂ py][NTf ₂]			
293,15	1,534	47,432	35,6
298,15	1,532	39,758	35,5
303,15	1,530	33,308	35,4
308,15	1,528	27,804	35,3
313,15	1,520	23,856	35,2
318,15	1,519	20,605	35,2
323,15	1,515	17,972	35,1
[C ₄ py][NTf ₂]			
293,15	1,462	75,614	35,0
298,15	1,456	60,546	34,8
303,15	1,445	48,109	34,5
308,15	1,441	38,080	34,4
313,15	1,439	32,370	34,3
318,15	1,437	27,622	34,2
323,15	1,433	22,749	34,1
[C ₆ py][NTf ₂]			
293,15	1,386	275,116	34,2
298,15	1,382	245,334	33,9
303,15	1,379	201,816	33,5
308,15	1,373	153,244	33,3
313,15	1,368	131,317	33,0
318,15	1,368	105,990	32,8
323,15	1,362	83,658	32,6
[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]			
293,15	1,482	143,913	36,5
298,15	1,476	95,725	36,3
303,15	1,459	72,046	36,1
308,15	1,450	56,948	35,9
313,15	1,446	45,828	35,5
318,15	1,440	37,388	35,2
323,15	1,435	29,479	35,0



[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]			
293,15	1,429	81,711	35,8
298,15	1,425	64,729	35,5
303,15	1,423	51,418	35,3
308,15	1,421	41,730	35,1
313,15	1,420	33,985	34,8
318,15	1,419	29,053	34,6
323,15	1,416	25,681	34,4
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]			
293,15	1,419	65,262	35,4
298,15	1,413	54,415	35,0
303,15	1,412	44,425	34,7
308,15	1,411	36,121	34,5
313,15	1,410	29,811	34,2
318,15	1,409	25,177	34,0
323,15	1,405	20,232	33,8
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]			
293,15	1,306	142,148	38,6
298,15	1,297	126,574	38,2
303,15	1,291	101,268	37,5
308,15	1,285	78,039	37,1
313,15	1,275	60,982	36,9
318,15	1,270	48,904	36,6
323,15	1,251	37,939	36,2
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]			
293,15	1,189	226,149	47,5
298,15	1,177	169,506	47,1
303,15	1,172	129,060	45,8
308,15	1,168	97,033	45,6
313,15	1,166	73,350	45,3
318,15	1,163	59,054	44,9
323,15	1,160	46,594	44,4
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]			
293,15	1,595	134,912	35,3
298,15	1,586	106,182	34,9
303,15	1,583	83,796	34,7
308,15	1,577	65,257	34,4
313,15	1,570	53,413	34,2
318,15	1,565	41,294	34,0
323,15	1,552	33,548	33,8

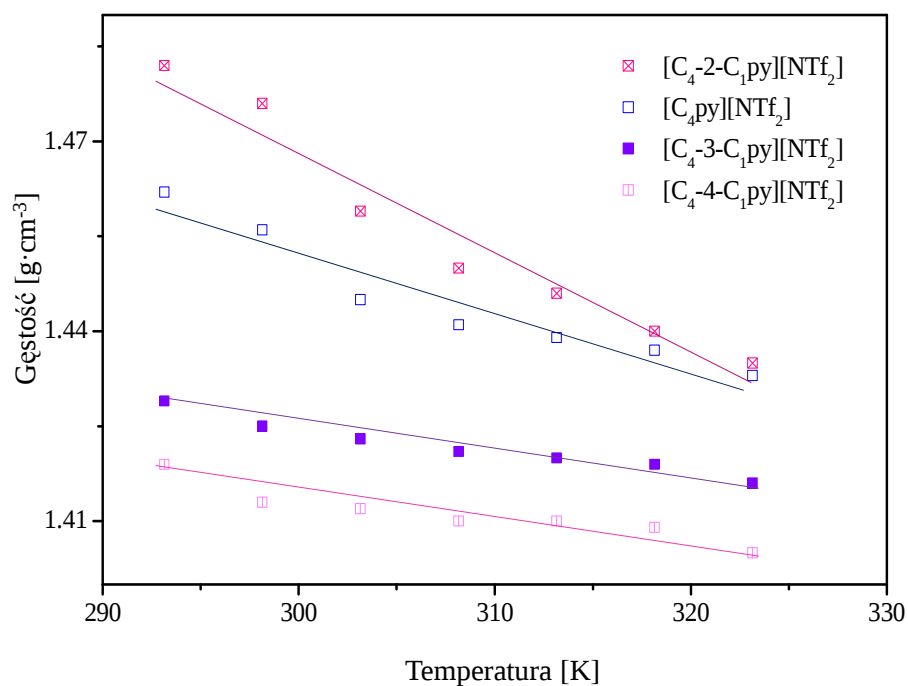
Ciecze jonowe mają znacznie wyższą gęstość w porównaniu z popularnymi, klasycznymi rozpuszczalnikami organicznymi i większą niż woda. Zależności gęstości od temperatury dla pirydyniowych cieczy jonowych przedstawiono na Rys. 43, Rys. 44 i Rys. 45. Gęstość cieczy jonowych maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Gęstość bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych zależy od długości łańcucha alkilowego. Stwierdzono, że gęstość maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w pozycji N pierścienia pirydyniowego (Rys. 43). Podobne tendencje zmian stwierdzono w grupie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków imidazoliowych i pirolidyniowych [189].



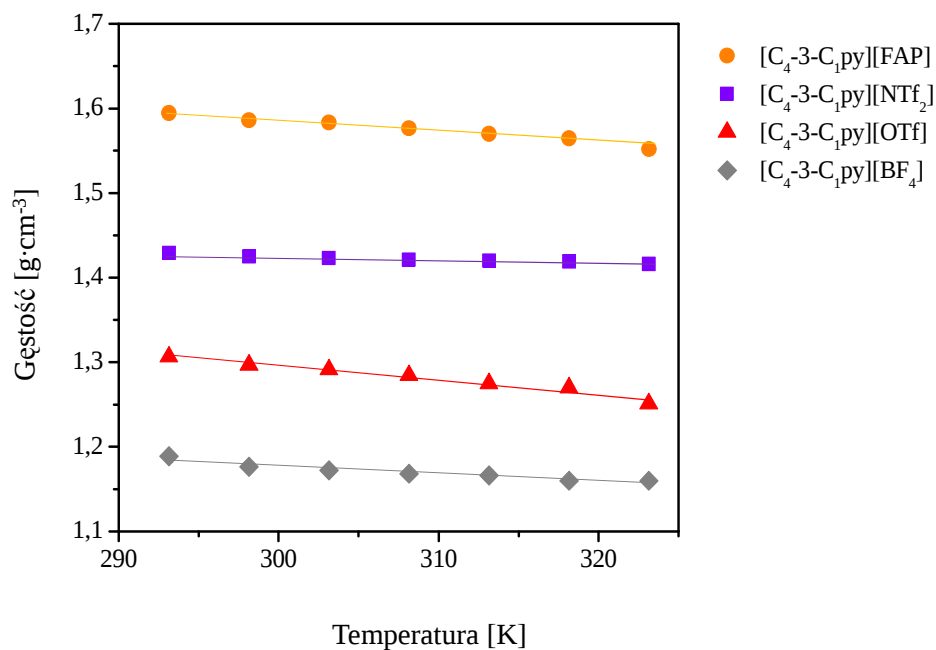
Rys. 43. Zależność gęstości od temperatury cieczy jonowych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂] i [C₆py][NTf₂]

Analizując zależność gęstości od temperatury w serii cieczy butylometylopirydyniowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym, różniących się położeniem podstawnika metylowego w pierścieniu stwierdzono, że gęstość wzrasta w następującej kolejności [C₄-4-C₁py][NTf₂] < [C₄-3-C₁py][NTf₂] < [C₄py][NTf₂] < [C₄-2-C₁py][NTf₂] (Rys. 44). Dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidków N-butylopirydyniowych posiadających podstawnik metylowy w położeniu meta i para gęstość jest niższa niż dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidku N-butylopirydyniowego. Jednak najwyższą gęstość ma ciecz [C₄-2-C₁py][NTf₂]. Wysoka gęstość tej cieczy jonowej wynika z położenia

podstawnika metylowego w bezpośrednim sąsiedztwie grupy butylowej w pierścieniu pirydyniowym – położenie orto.



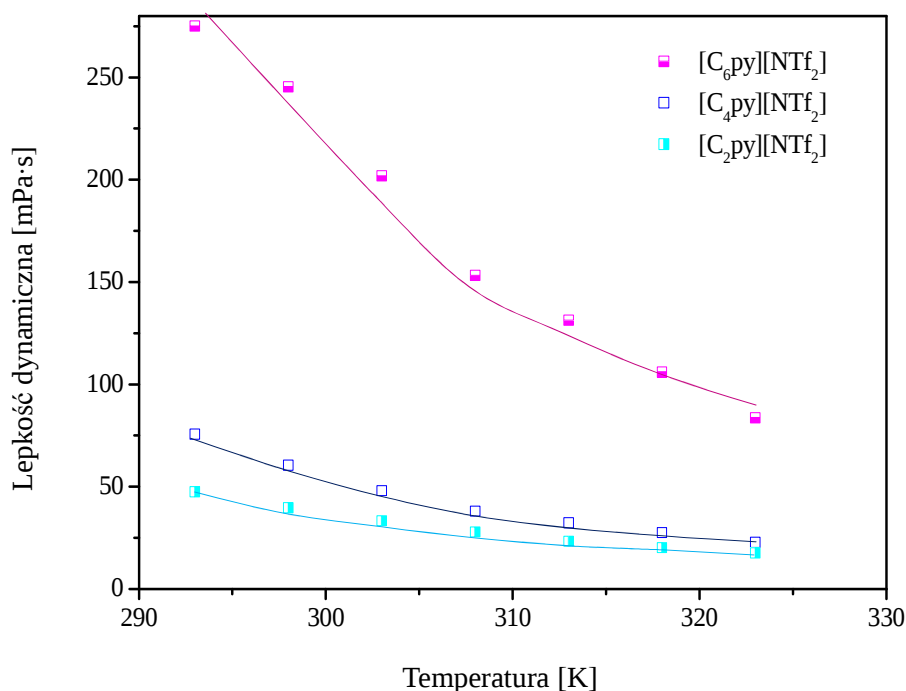
Rys. 44. Zależność gęstości od temperatury cieczy jonowych: $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$



Rys. 45. Zależność gęstości od temperatury cieczy jonowych: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ i $[C_4-3-C_1py][BF_4]$

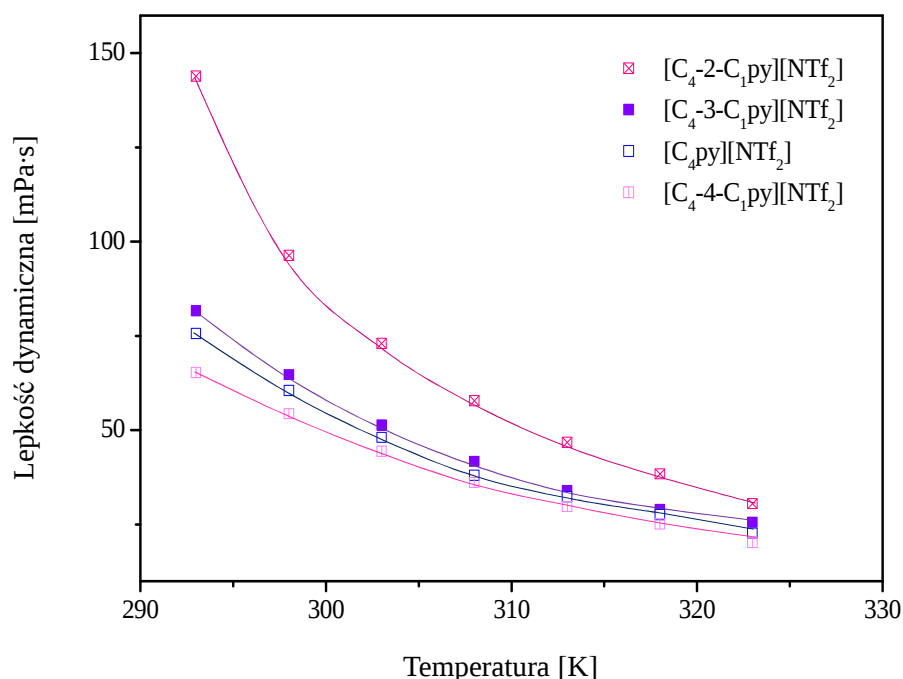
Rozważając wpływ anionu na gęstość pirydyniowych cieczy jonowych zauważa się również, że wraz ze wzrostem złożoności w budowie anionu (większa objętość molowa) wzrasta również gęstość (Rys. 45). Dla cieczy z kationem $[C_4-3-C_1py]$ wzrost gęstości cieczy następuje w kolejności $BF_4 < OTf < NTf_2 < FAP$, podobnie jak wzrost złożoności budowy i objętości molowej. Także w przypadku cieczy jonowych z kationem butylometylopirolidyniowym i podobnymi anionami zaobserwowano taką samą tendencję wzrostu gęstości [189].

Wyznaczone gęstości N-alkilopirydyniowych cieczy jonowych są zbliżone do gęstości podanych w literaturze. W przypadku cieczy $[C_2py][NTf_2]$ różnica pomiędzy gęstością wyznaczoną a podaną przez Liu wynosi średnio 0,22% [190] i 0,04% w artykułach Gmehlinga [191]. Dla cieczy $[C_4py][NTf_2]$ różnica gęstości wynosi średnio 0,37% [192], 0,15% [190], 0,29% [193], 0,44% [194] i 0,29% [195]. W porównaniu do danych literaturowych, w przypadku $[C_6py][NTf_2]$ różnica gęstości wynosi średnio 0,88% [192]. W grupie cieczy bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowych z kationem butylometylopirydyniowym różnica pomiędzy gęstością wyznaczoną a danymi literaturowymi wynosi średnio 1,3% dla $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i 0,6% dla $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$ [192]. Bardzo wysoką zgodność z danymi literaturowymi uzyskano porównując wartość gęstości cieczy jonowej $[C_4-3-C_1py][BF_4]$ i wynosi ona 0,4% [196].



Rys. 46. Zależność lepkości dynamicznej od temperatury cieczy jonowych: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$ i $[C_6py][NTf_2]$

Analizując zależność lepkości dynamicznej od temperatury zauważono, że wzrasta ona wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego w grupie cieczy alkilopirydyniowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym (Rys. 46). Podobne zależności stwierdzono w serii cieczy imidazoliowych [189]. W grupie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków N-butyłometylopirydyniowych, różniących się położeniem grupy metylowej najwyższą lepkość dynamiczną ma ciecz jonowa z kationem $[C_4-2-C_1py]$. Ciecze jonowe z grupą metylową w pozycji 3 i 4 (Rys. 47) mają niższą lepkość dynamiczną. Dla cieczy z kationem N-butylo-3-metylopirydyniowym wpływ anionu można uszeregować w następującej kolejności wzrostu lepkości $[NTf_2] < [FAP] < [OTf] < [BF_4]$ (Rys. 48).

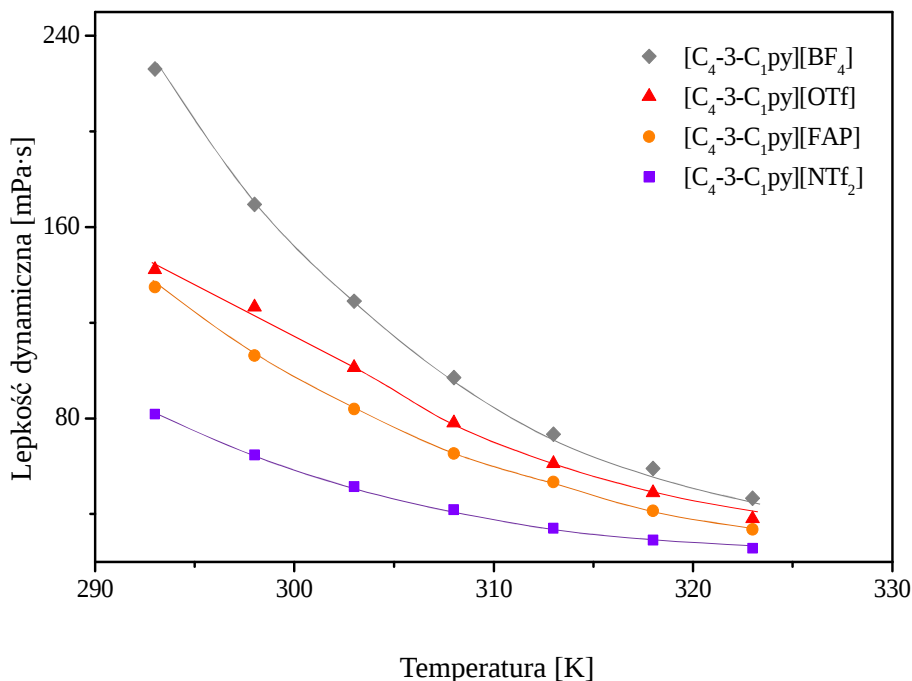


Rys. 47. Zależność lepkości dynamicznej od temperatury cieczy jonowych: $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$

Wyznaczone lepkości dynamiczne cieczy jonowych mają zbliżone wartości do danych literaturowych. W przypadku cieczy $[C_4py][NTf_2]$ różnica w wartościach lepkości wynosi średnio 2,5% [192] i 1,3% [194]. Różnica pomiędzy wyznaczonymi lepkościami dynamicznymi a wartościami literaturowymi cieczy $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$ średnio wynosi odpowiednio 2,5; 1,0 i 3,5%. Także różnice nie są duże w przypadku bis(trifluorometylosulfonylo)imidków N-butylo-4-metylopirydyniowych (1,0% dla $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i 3,5% dla $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$) [192]. Dla

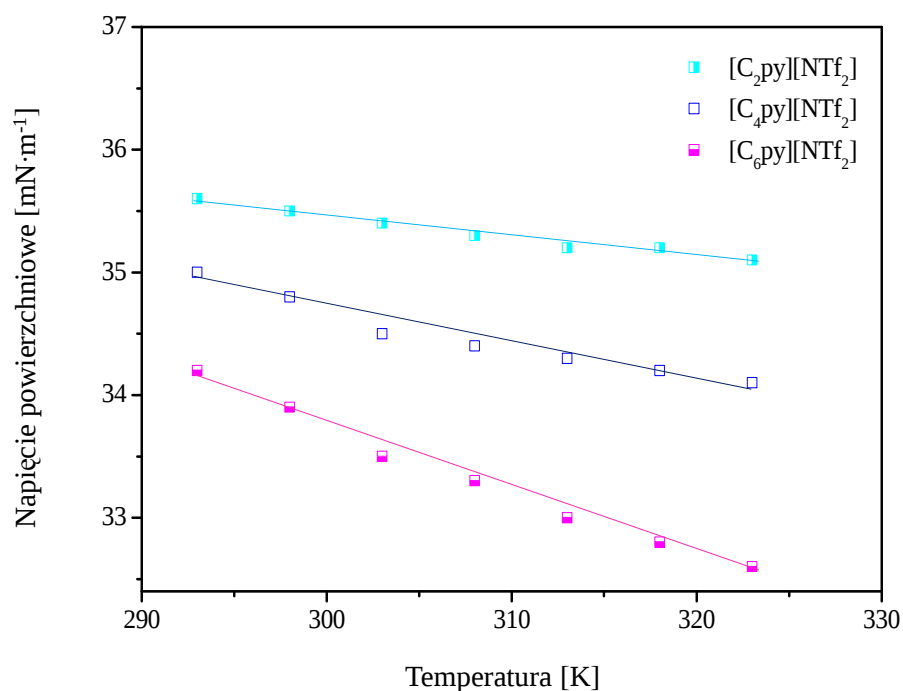
porównania można podać, że różnica w wartości lepkości dynamicznej wyznaczonej przez innego autora wynosi 2,4% [197].

Różnica wartości wyznaczonej lepkości dynamicznej $[C_4-3-C_1py][BF_4]$ w porównaniu z danymi literatowymi wynosi średnio 5,4% [196] i 5,0% [197].

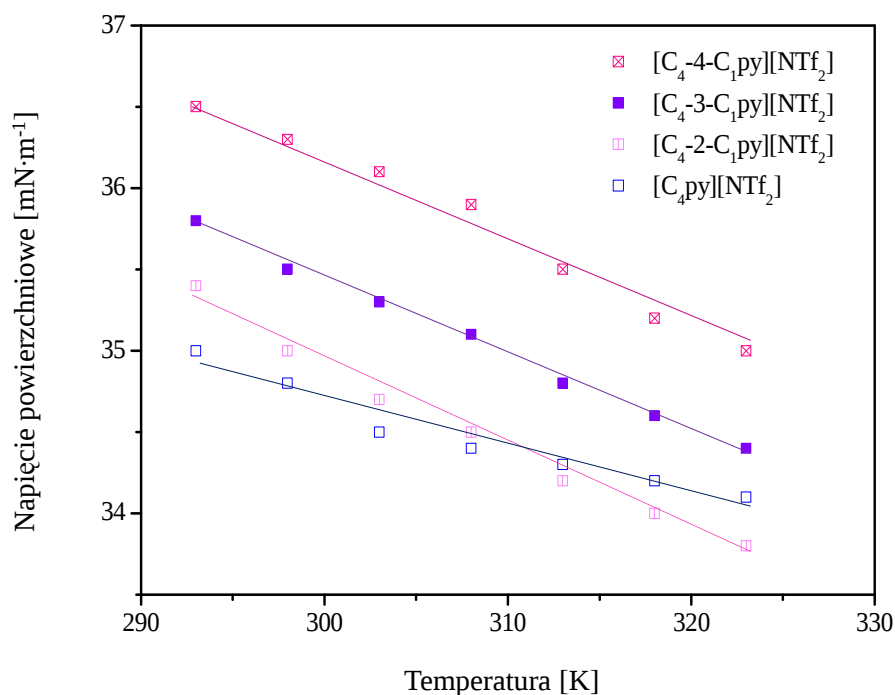


Rys. 48. Zależność lepkości dynamicznej od temperatury cieczy jonowych: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ i $[C_4-3-C_1py][BF_4]$

Napięcie powierzchniowe cieczy jonowych maleje liniowo wraz z podwyższeniem temperatury (Rys. 49, Rys. 50, Rys. 51). Najwyższe napięcie powierzchniowe wykazuje ciecz $[C_4-3-C_1py][BF_4]$. W temperaturze 25°C wynosi ona 47,1 mN·m⁻¹ i ma prawie taką samą wartość jak napięcie powierzchniowe glikolu etylenowego [198]. Pozostałe ciecze jonowe mają napięcie powierzchniowe zbliżone do napięcia powierzchniowego benzenu 35,0 mN·m⁻¹ (25°C) [199].



Rys. 49. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury cieczy jonowych: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$ i $[C_6py][NTf_2]$

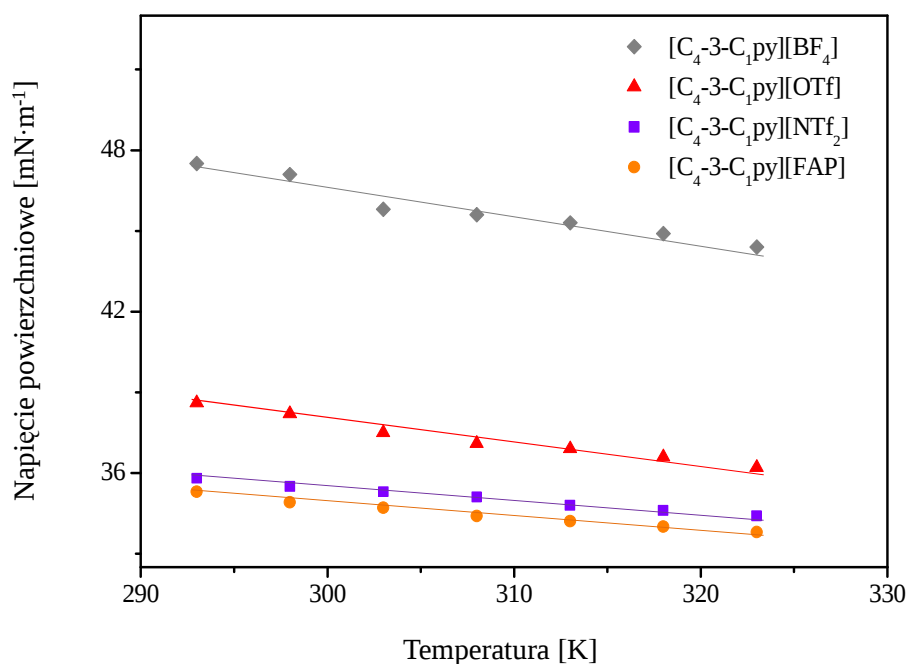


Rys. 50. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury cieczy jonowych: $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$

Dla serii cieczy alkilpirydyniowych (alkil C_2 , C_4 , C_6) z anionem $[NTf_2]$ stwierdzono, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego kationu pirydyniowego

maleje napięcie powierzchniowe (Rys. 49). Analizując wpływ położenia podstawnika metylowego w pierścieniu pirydyniowym cieczy z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym (Rys. 50) zauważa się, że napięcie powierzchniowe wzrasta wraz z oddaleniem się podstawnika metylowego od łańcucha butylowego na atomie azotu pierścienia pirydyniowego. Wpływ budowy anionu na napięcie powierzchniowe cieczy z kationem $[C_4-3-C_1py]$ opisuje następujący szereg wzrostu napięcia powierzchniowego $[FAP]<[NTf_2]<[OTf]<[BF_4]$ (Rys. 51).

Wyznaczone wartości napięcia powierzchniowego w niewielkim stopniu różnią się od danych literaturowych, które pojawiły się w trakcie realizacji pracy. Dla cieczy alkilopirydyniowych różnica w wartości napięcia powierzchniowego wynosi średnio 4,8% w przypadku $[C_2py][NTf_2]$ i 3,5 % dla $[C_4py][NTf_2]$ [194], mimo stosowania różnych metod pomiarowych. Dla $[C_4-3-C_1py][BF_4]$ różnica wartości wynosi średnio 3,6% [196].



Rys. 51. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury cieczy jonowych: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ i $[C_4-3-C_1py][BF_4]$

9.2. Nadmiarowa entropia i energia powierzchniowa pirydyniowych cieczy jonowych

Z nachylenia prostej opisującej zależność napięcia powierzchniowego od temperatury wyznaczono nadmiarową entropię powierzchniową S_a . Wielkość ta opisana jest równaniem:



$$S_a = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$$

gdzie: σ – napięcie powierzchniowe,
 T – temperatura,
 p – ciśnienie.

Wartości nadmiarowej entropii powierzchniowej, obliczone dla stosowanych w pracy, pirydyniowych cieczy jonowych zamieszczono w Tabeli 13. Wskazują one na bardzo wysoki stopień uporządkowania struktury cieczy jonowych [200]. Dla porównania wartości entropii wyznaczone dla popularnych rozpuszczalników tj. etanol, woda, benzen czy pirydyna są wyższe i wynoszą odpowiednio (0,086; 0,138; 0,130 i 0,137)·10⁻³ J·m⁻²·K⁻¹ [200].

Ustalenie wartości nadmiarowej entropii powierzchniowej umożliwiło wyznaczenie wartości nadmiarowej energii powierzchniowej E_e w danej temperaturze:

$$E_e = \sigma - T \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$$

Wartości nadmiarowej energii powierzchniowej dla pirydyniowych cieczy jonowych w zakresie temperatur 293,15 – 323,15 K zamieszczono w Tabeli 13. Ich wartości są niższe niż azotanu sodu 146·10⁻³ (293,15 K), wielkości stosowanej jako odniesienia. Jednocześnie wartości E_e są bliższe tym, jakie mają rozpuszczalniki organiczne tj. benzen, n-oktan [201].

Tabela 13. Nadmiarowa entropia powierzchniowa (S_a), nadmiarowa energia powierzchniowa (E_e) oraz k charakterystyczna stała polarności w równaniu Eötvösa

Ciecze jonowe	$S_a \cdot 10^6$ [J · K ⁻¹ · m ⁻²]	E_e [J · m ⁻²]	$k \cdot 10^7$ [J · K ⁻¹]
[C ₂ py][NTf ₂]	16,43	40,4	0,6
[C ₄ py][NTf ₂]	29,28	43,1	1,9
[C ₆ py][NTf ₂]	53,57	50,5	1,1
[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]	52,14	51,8	2,0
[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]	46,43	49,4	2,0
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]	52,14	51,3	2,0
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]	78,57	62,0	3,0
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]	101,43	77,7	2,0
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]	48,57	49,6	0,6

Zależność pomiędzy napięciem powierzchniowym i temperaturą najlepiej opisuje równanie Eötvösa [202]. Stała k , w równaniu Eötvösa określa polarność danego rozpuszczalnika [203]:

$$\sigma \cdot \sqrt[3]{V_m^2} = k(T_c - T)$$

gdzie: σ – napięcie powierzchniowe,

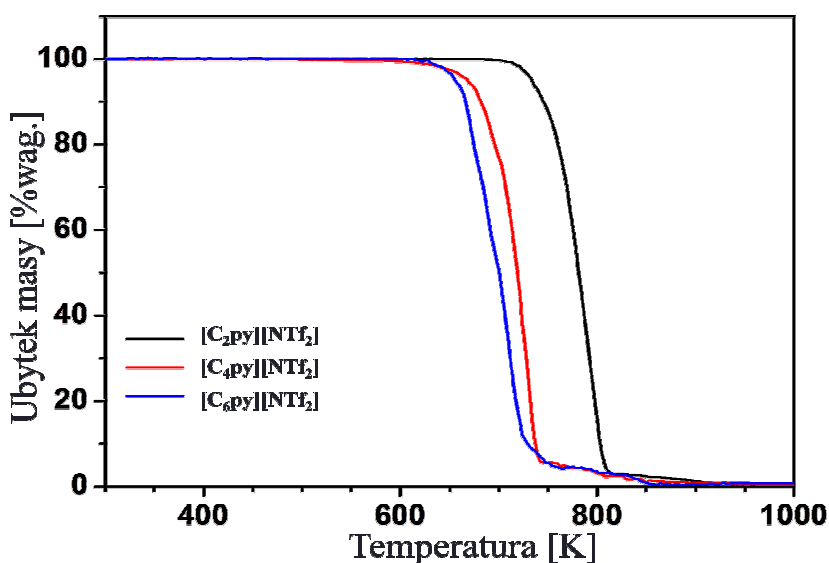
V_m – objętość molowa,

T_c – temperatura krytyczna,

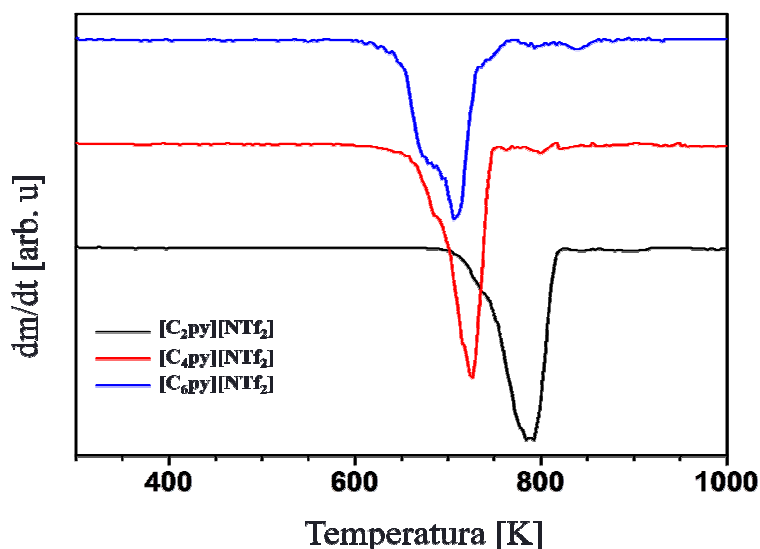
k – wartość stała charakterystyczna dla rozpuszczalnika, określająca jego polarność

9.3. Badania termograwimetryczne cieczy jonowych

Na Rys. 52 przedstawiono przebieg ubytku masy próbek cieczy: $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ w funkcji temperatury.



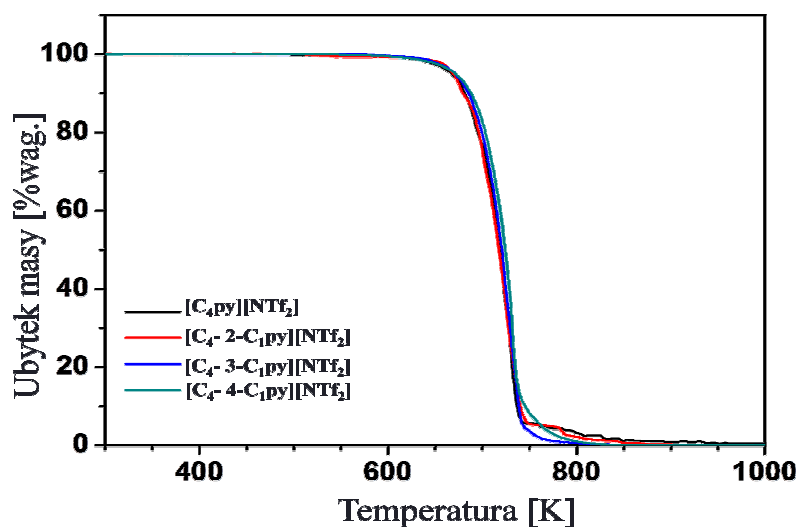
Rys. 52. Krzywe TG cieczy jonowych: $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$



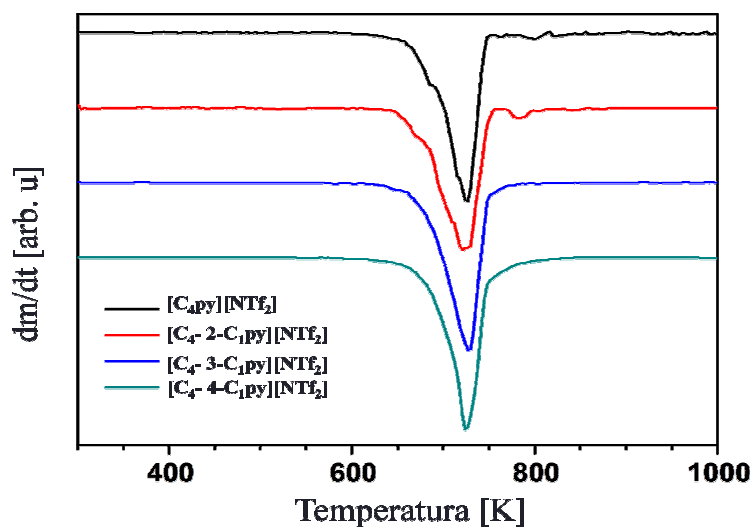
Rys. 53. Krzywe DTG cieczy jonowych: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$ i $[C_6py][NTf_2]$

Badania termograwimetryczne (TG) wykazały, że długość łańcucha alkilowego (C_2 , C_4 , C_6) w kationie alkilopirydyniowym wpływa na temperaturę rozkładu cieczy jonowej. Im dłuższy jest łańcuch alkilowy, tym niższa jest temperatura dekompozycji związku. Dla $[C_2py][NTf_2]$ wynosi ona 784 K, dla $[C_4py][NTf_2]$ 724 K a dla $[C_6py][NTf_2]$ 706 K. W przypadku cieczy $[C_6py][NTf_2]$ zaobserwowano dwustopniowy proces rozkładu. Krzywa różniczkowa DTG tej cieczy (Rys. 53) wykazuje dwa maksima. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidki alkilopirydyniowe są stabilne do temperatury 500 K. Powyżej tej temperatury ulegają całkowitemu rozkładowi, który kończy się w temperaturze 900 K.

Z badań termograwimetrycznych TG i DTG w grupie cieczy jonowych z anionem $[NTf_2]$ i kationem N-butyłometylopirydyniowym o różnym położeniu grupy metylowej w pierścieniu pirydyniowym wynika, że budowa kationu nie wpływa na temperaturę rozkładu związku (Rys. 54 i Rys. 55). Temperatury rozkładu wynoszą tu odpowiednio 724 K, 721 K, 727 K i 724 K dla następujących cieczy jonowych: $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$. Wszystkie krzywe rozkładu mają taki sam przebieg, co sugeruje ten sam mechanizm dekompozycji związku.

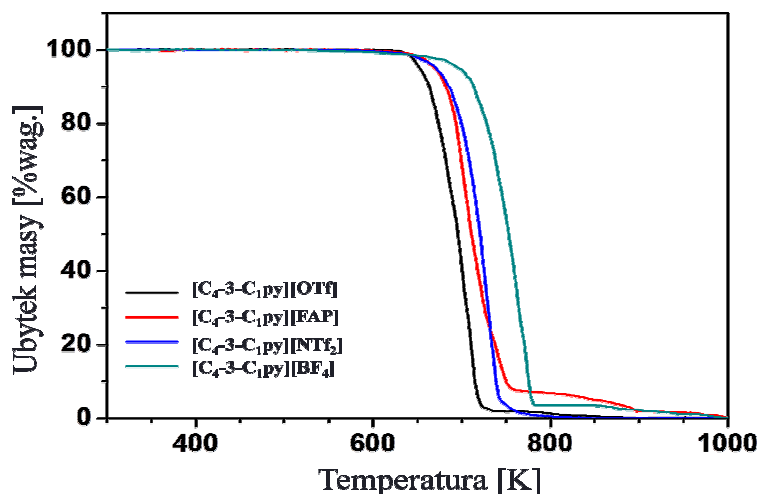


Rys. 54. Krzywe TG cieczy jonowych: $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$



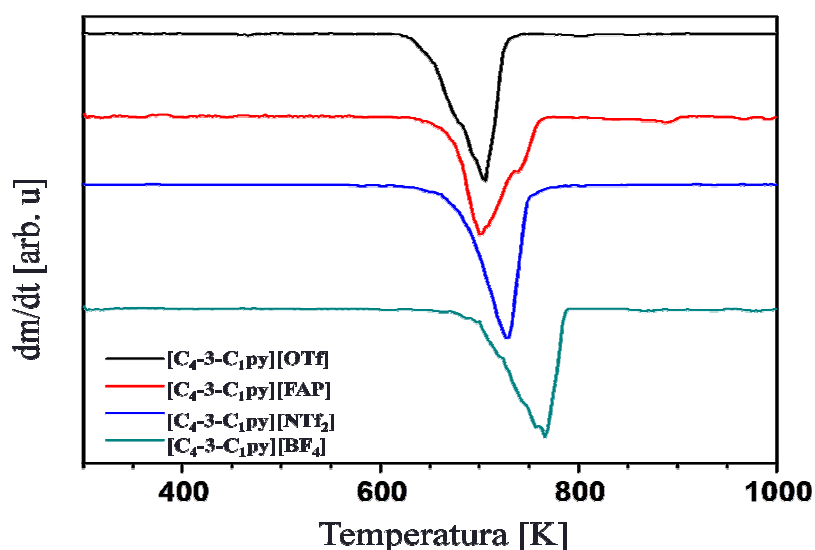
Rys. 55. Krzywe DTG cieczy jonowych: $[C_4py][NTf_2]$, $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ i $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$

Największe różnice w wartości temperatur rozkładu zaobserwowano w grupie cieczy jonowych złożonych z kationu N-butylo-3-metylopyrydyniowego w połączeniu z anionami:



Rys. 56. Krzywe TG cieczy jonowych: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ i $[C_4-3-C_1py][BF_4]$

$[NTf_2]$, $[FAP]$, $[OTf]$ lub $[BF_4]$ – Rys. 56 i Rys. 57. Można przyjąć, że budowa anionu w większym stopniu niż budowa kationu wpływa na temperaturę rozkładu. W najniższej temperaturze ulegają rozkładowi ciecz z anionami $[OTf]$ i $[NTf_2]$. Proces ten rozpoczyna się w temperaturze 655 K a kończy w temperaturze 750 K. Dwie pozostałe ciecz ulegają całkowitemu rozkładowi w temperaturze 950 K. Początek rozkładu cieczy $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$ ma miejsce w temperaturze 727 K a $[C_4-3-C_1py][BF_4]$ w 766 K.



Rys. 57. Krzywe DTG cieczy jonowych: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ i $[C_4-3-C_1py][BF_4]$



9.4. Polarność pirydyniowych cieczy jonowych

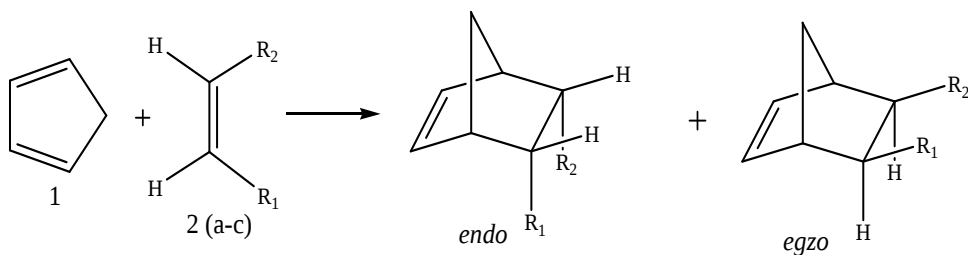
Stosując barwnik Reicharda wyznaczono parametry E_T oraz E_T^N stosowanych w pracy pirydyniowych cieczy jonowych w sposób opisany w punkcie 7.2. Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 14. Uzyskane wartości parametrów pozwalają zaklasyfikować badane ciecze w grupie średniopolarnych rozpuszczalników [204]. Według opisów literaturowych można było spodziewać się uzyskania znormalizowanych wartości E_T^N : od 0,6 (wartość taką ma 1-propanol) do 0,7 (wartość charakterystyczna dla fenolu). Takie wartości parametru uzyskano dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidków. Stosowane ciecze jonowe, złożone z innych anionów mają wyższe wartości E_T^N są zatem bardziej polarne. Najwyższą polarność wg skali Reicharda, w przybliżeniu $E_T^N=0,8$ ma tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy. Wartość ta jest równoważna polarności etanodiolu.

Tabela 14. Parametry określające polarność cieczy jonowych E_T oraz E_T^N według skali Reicharda

Ciecz jonowa	E_T	E_T^N
$[C_2py][NTf_2]$	50,87	0,6225
$[C_4py][NTf_2]$	50,51	0,6115
$[C_6py][NTf_2]$	50,34	0,6061
$[C_4-2-C_1py][NTf_2]$	51,71	0,6484
$[C_4-3-C_1py][NTf_2]$	50,34	0,6061
$[C_4-4-C_1py][NTf_2]$	49,81	0,5898
$[C_4-3-C_1py][OTf]$	54,15	0,7238
$[C_4-3-C_1py][BF_4]$	54,88	0,7465
$[C_4-3-C_1py][FAP]$	56,73	0,8033

10. Przebieg reakcji Dielsa-Aldera w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych

Reakcję Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i dienofilami wymienionymi na Rys. 58 prowadzono w pirydyniowych cieczach jonowych w temperaturach od: 25°C, 35°C, oraz 45°C w sposób opisany w punkcie 8.1. Sposób wyznaczania stałych szybkości reakcji i energii aktywacji przedstawiono w punkcie 6.



2a – maleinian dimetylu $R_1=R_2=\text{COOCH}_3$

endo-, *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen

2b – akrylan etylu $R_1=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $R_2=\text{H}$

endo-, *egzo*-2-etoksykarbonylo-5-norbornen

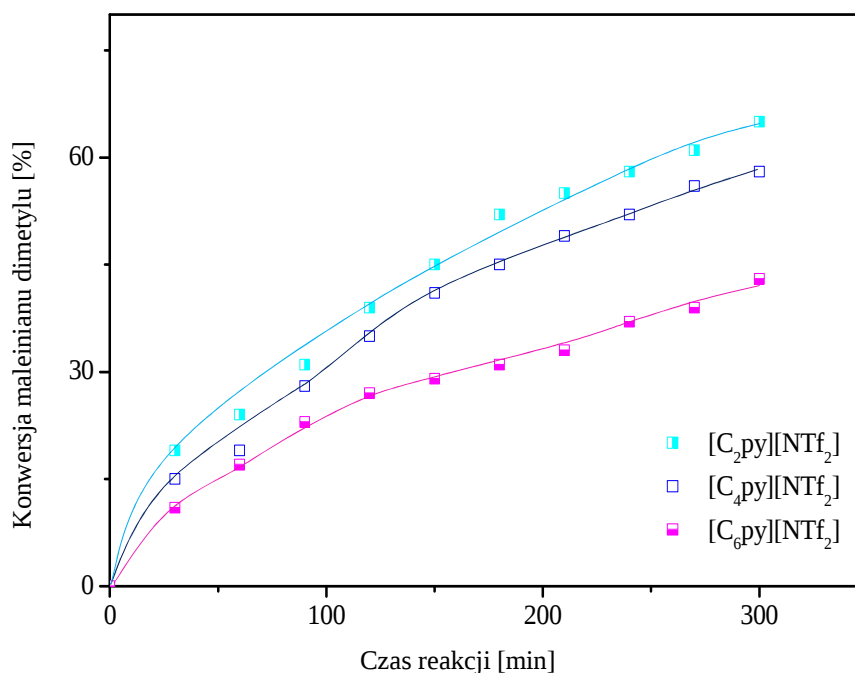
2c – keton etylowo-winyłowy $R_1=\text{COC}_2\text{H}_5$; $R_2=\text{H}$

endo-, *egzo*-2-propanoilo-5-norbornen

Rys. 58. Równania reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera pomiędzy cyclopentadienem i: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu, ketonem etylowo-winyłowym

10.1. Reakcja maleinianu dimetylu z cyclopentadienem

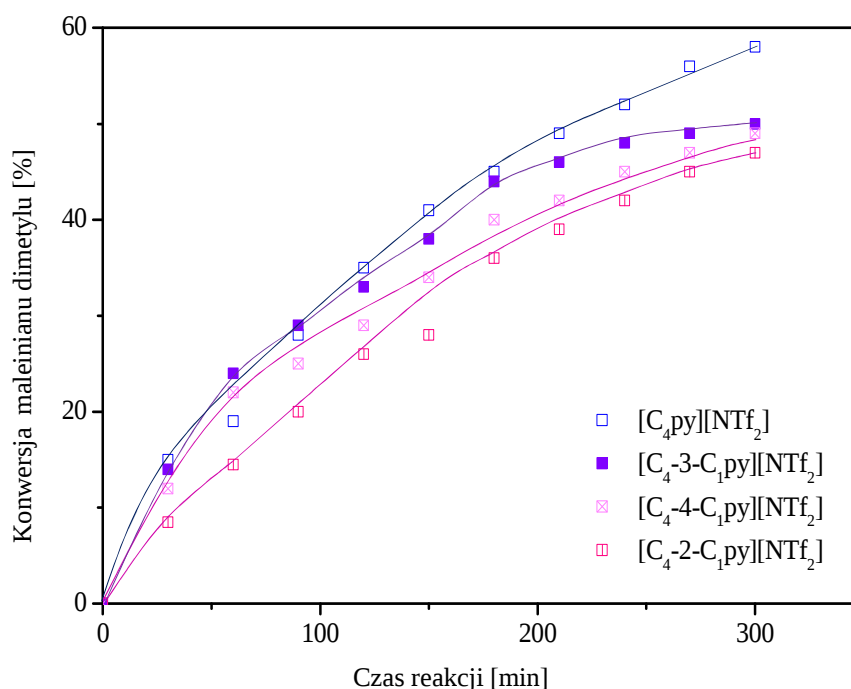
Wykresy przedstawiające zależności konwersji maleinianu dimetylu od czasu reakcji oraz wyniki stereoselektywności pogrupowano biorąc pod uwagę budowę cieczy jonowych. Prowadząc reakcje Dielsa-Aldera w obecności pirydyniowych cieczach jonowych stwierdzono wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 59. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyclopentadienem w cieczach jonowych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂] i [C₆py][NTf₂]

Jednocześnie nieznacznie obniżała się stereoselektywność. Na Rys. 59 pokazano przebieg zmian konwersji maleinianu dimetylu podczas reakcji z cyklopentadienem w środowisku bis(trifluorometylosulfonyl)imidków alkilopirydyniowych z grupą alkilową C₂, C₄, C₆.

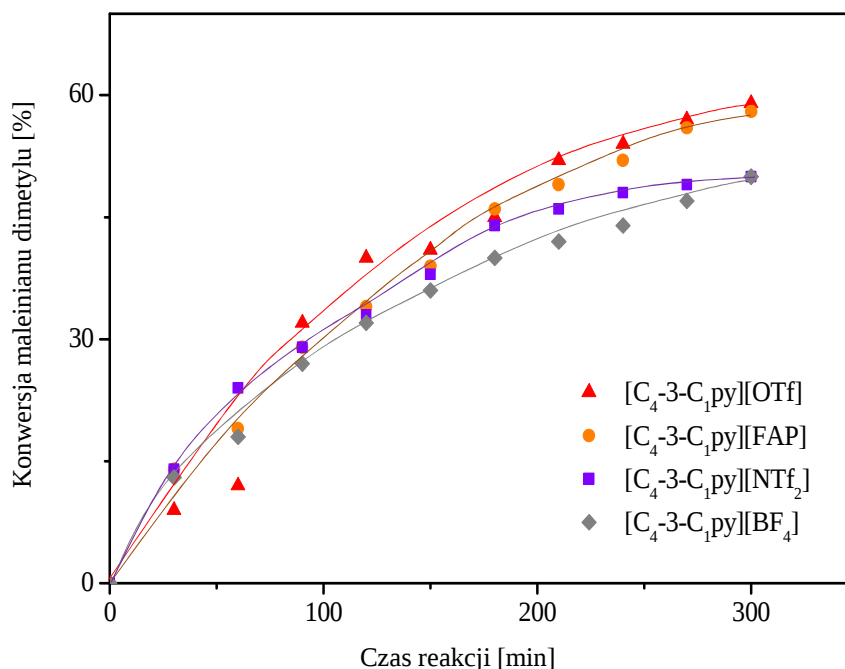
Skracanie łańcucha alkilowego w kationie pirydyniowym zwiększa konwersję substratu. W temperaturze 25°C po 300 minutach w [C₆py][NTf₂] konwersja dienofila wynosi zaledwie 38%, natomiast w [C₂py][NTf₂] 62%. Wyznaczone wartości energii aktywacji potwierdzają to spostrzeżenie. Najwyższa E_a podczas cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem występuje w obecności bis(trifluorometylosulfonyl)imidku N-heksylopirydyniowego – 57 kJ·mol⁻¹, najmniejsza w obecności N-etylopirydyniowego (Tabela 15). Wzrostowi szybkości reakcji i E_a nie towarzyszy obniżenie stereoselektywności. W cieczy o najkrótszym łańcuchu alkilowym w kationie pirydyniowym stosunek izomerów *endo:egzo* jest najwyższy i wynosi 3,6, podczas gdy w [C₆py][NTf₂] wynosi on 3,1.



Rys. 60. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem prowadzonej w cieczach jonowych: [C₄py][NTf₂], [C₄-2-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][NTf₂] i [C₄-4-C₁py][NTf₂]

W cieczach pirydyniowych z anionem [NTf₂] i kationem N-butylo-*metylo*pirydyniowym reakcja przebiega wolniej niż w cieczy z kationem butylopirydyniowym

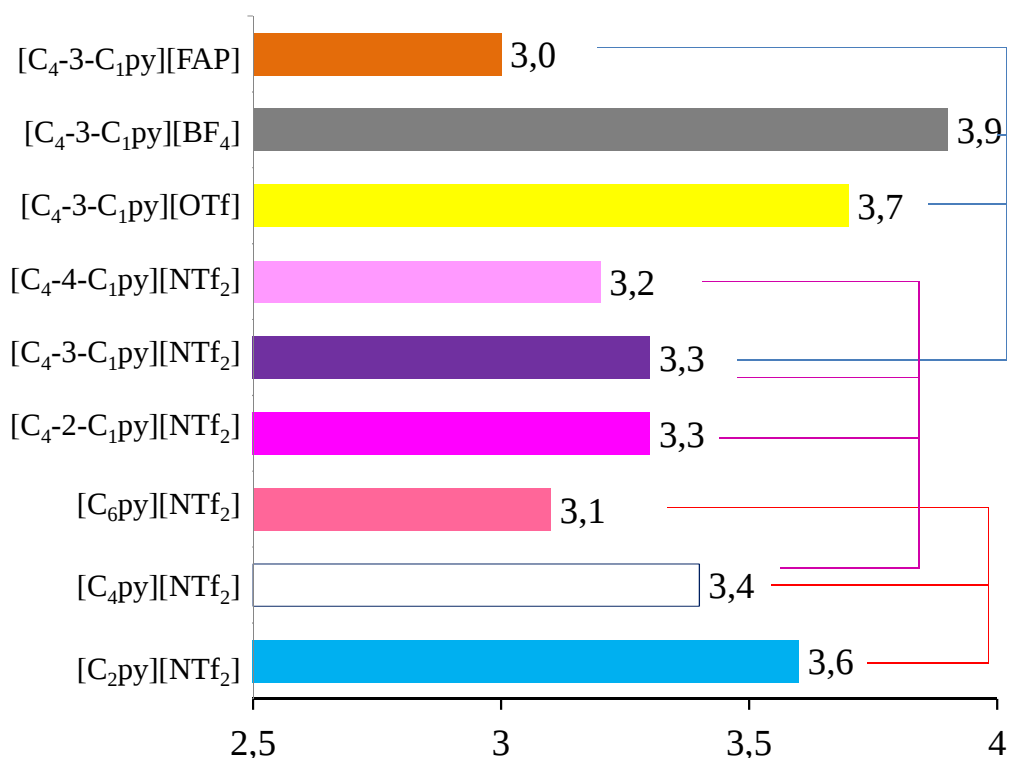
(Rys. 60). Obliczone stałe szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ w temperaturze 25°C wynoszą odpowiednio 0,76 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ w cieczy $[\text{C}_4\text{-2-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, 0,86 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ w $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i 0,98 1,72 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ w $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$ (Tabela 15). Oddalenie podstawnika metylowego od łańcucha N-butyłowego w kationie pirydyniowym zwiększa stałą szybkości reakcji. Stereoselektywności nie różnią się znacząco w rozpatrywanych tu cieczach jonowych (Rys. 62) i wynoszą około 3,3.



Rys. 61. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem prowadzonej w cieczach jonowych: $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{FAP}]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{OTf}]$ i $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{BF}_4]$

W przebiegu zmian konwersji maleinianu dimetylu podczas cykloaddycji z cyklopentadienem w pirydyniowych cieczach jonowych, różniących się rodzajem anionu można zaobserwować niewielkie różnice (Rys. 61). Budowa anionu ma niewielki wpływ na konwersję dienofila i szybkość reakcji. Po 120 minutach od rozpoczęcia reakcji konwersja w trzech cieczach: $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{BF}_4]$ i $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{FAP}]$ wynosi około 30%. Po dalszym wydłużeniu czasu reakcji do 300 minut w cieczy z anionem $[\text{FAP}]$ i $[\text{OTf}]$ występował niewielki wzrost konwersji i szybkości reakcji. Najwyższa stereoselektywność w kierunku izomeru *endo* w grupie cieczy z kationem $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}]$ występuje w przypadku $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{BF}_4]$, *endo:egzo*=3,9, podczas gdy najniższa w $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{FAP}]$ – 3,0 (Rys. 62, Tabela 15). Jednocześnie

stereoselektywność *endo:egzo* 2,3-di(metoksykarbonylo)5-norbornenu uzyskana w cieczy jonowej $[C_4\text{-}3\text{-}C_1\text{py}][BF_4]$ była najwyższa wśród badanych cieczy.



Rys. 62. Stereoselektywność *endo:egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych w temperaturze 25°C

Tabela 15. Stałe szybkości reakcji k , współczynniki korelacji liniowej R^2 , stereoselektywności *endo:egzo* i energie aktywacji E_a reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych

Ciecz jonowa	Temperatura [°C]	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	Współczynnik korelacji równania stałej szybkości reakcji R^2	Energia aktywacji [kJ·mol ⁻¹]	Stereoselektywność [<i>endo:egzo</i>]
$[C_2\text{py}][NTf_2]$	25	1,32	0,9975	40,52	3,6
	35	1,56	0,9939		3,5
	45	4,58	0,9992		3,3
$[C_4\text{py}][NTf_2]$	25	1,08	0,9953	47,54	3,4
	35	1,26	0,9872		3,4
	45	3,12	0,9706		3,3
$[C_6\text{py}][NTf_2]$	25	0,68	0,9408	57,0	3,1
	35	1,70	0,9973		3,0
	45	2,99	0,9948		2,9



[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]	25	0,76	0,9932	48,32	3,3
	35	1,76	0,9899		3,2
	45	2,64	0,9862		3,2
[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]	25	0,86	0,9918	43,78	3,3
	35	1,63	0,9899		3,2
	45	2,68	0,9834		3,2
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]	25	0,98	0,9371	31,28	3,2
	35	1,40	0,9709		3,1
	45	2,21	0,9980		3,0
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]	25	0,72	0,9898	54,21	3,7
	35	1,60	0,9962		3,5
	45	2,94	0,9885		3,4
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]	25	0,84	0,9756	41,86	3,9
	35	1,50	0,9941		3,6
	45	2,49	0,9682		3,5
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]	25	1,08	0,9961	38,92	3,0
	35	2,17	0,9993		2,8
	45	2,95	0,9847		2,7

W Tabeli 16 przedstawiono stałe szybkości reakcji pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem prowadzonych w środowisku innych rozpuszczalników. Wyniki te uzyskała Autorka w trakcie innych prac prowadzonych w ITChO i częściowo zostały one opublikowane [206].

Stałe szybkości reakcji pomiędzy maleinianem dimetylu a cyklopentadienem prowadzone w środowisku innych cieczy jonowych mają zbliżone wartości. Z mniejszą szybkością przebiega reakcja w środowisku rozpuszczalników molekularnych (etanol, toluen). Porównywalna jest także stereoselektywność reakcji.

Syntezę 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu prowadzono również w środowisku biodegradowalnej pirydynowej cieczy jonowej (bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 3-(butoksykarbonylo)-1-metylopirydyniowym) [205]. Autorzy nie podają wartości stałej szybkości reakcji. Informują jedynie, że po 18 godzinach izolowano produkt przez ekstrakcję eterem dietylowym i uzyskano wydajność 95% oraz stereoselektywność 19 w kierunku produktu *endo*.



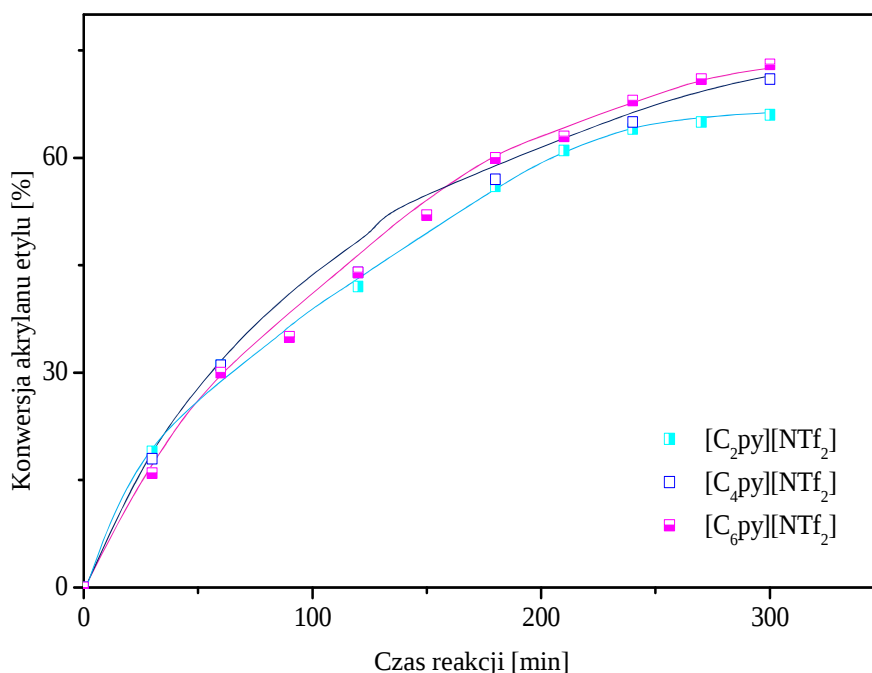
Tabela 16. Stałe szybkości reakcji oraz stereoselektywności reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem w środowisku innych rozpuszczalników, temperatura 25°C

Lp.	Rozpuszczalnik	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	Stereoselektywność [endo:egzo]
1	tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(3-hydroksypropylo)pirydyniowy	5,2	3,2
2	tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu 1-(methoksyetylo)-1-metylopiperydyniowy	0,89	3,0
3	tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(metoksyetylo)-1-metylomorfoliniowy	2,24	3,1
4	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek trietylosulfoniowy	1,25	3,2
5	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	1,17	3,1
6	bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metylopiperydyniowy	0,83	2,9
7	etanol	0,75	3,8
8	toluen	0,50	2,7

Prowadzono również badania przebiegu tej reakcji Dielsa-Aldera w warunkach bezrozpuszczalnikowych [91]. Dodatkowo omawianą pochodną norbornenu otrzymywano w wyniku reakcji in situ dicyklopentadienu z maleinianem dimetylu, czyli pomijając etap krakingu dicyklopentadienu. Dienofil umieszczono w kolbie kulistej i ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodano dien, który był w stosunku molowym do dienofila 1:2. Mieszaninę ogrzewano, ciągle mieszając do momentu, kiedy zmieniła ona barwę na żółtą. Mieszaninę izomerów *endo* i *egzo* wydzielono metodą chromatografii cienkowarstwowej z fazą ruchomą: octan etylu:heksan w stosunku objętościowym 1:4. Po 25 minutach uzyskano wydajność mieszaniny produktów 78%, z których w przewodzie znajdował się izomer *egzo* (*egzo:endo*=1,62). Zauważono, że w warunkach prowadzenia reakcji następuje ponadto izomeryzacja maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu i w mieszaninie produktów 5% stanowi trans-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen. Nie rozdzielano izomerów 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. Ich zawartość w mieszaninie produktu oznaczono na podstawie analizy GC.

10.2. Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem

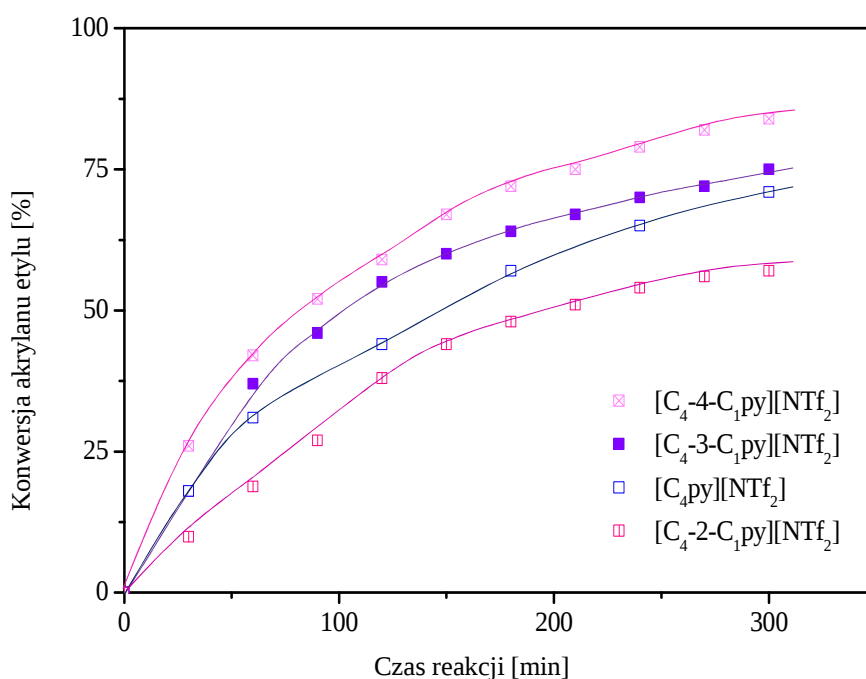
Analiza przebiegu zmian konwersji akrylanu etylu w reakcji z cyklopentadienem w środowisku alkilopirydyniowych cieczy jonowych $[C_2, C_4, C_6py][NTf_2]$ pozwala zauważyć, że wzrost długości łańcucha alkilowego zwiększa konwersję i reakcja przebiega z większą szybkością (Rys. 63). Po 300 minutach prowadzenia reakcji w temperaturze $25^\circ C$ w obecności $[C_2py][NTf_2]$ konwersja akrylanu etylu wynosi 60%, podczas gdy w $[C_6py][NTf_2]$ sięga 68%. Aktywność tych cieczy jonowych, określana konwersją dienofila maleje w szeregu: $[C_2py][NTf_2] < [C_4py][NTf_2] < [C_6py][NTf_2]$. Nie są to jednak tak znaczące zmiany jak w reakcji maleinianu dimetylu. Stałe szybkości i energie aktywacji tych reakcji uzyskują podobne wartości jak w przypadku maleinianu dimetylu (Tabela 17). Obniżenie E_a podczas wydłużania długości łańcucha alkilowego wskazuje, że reakcja przebiega najszybciej w cieczy alkilopirydyniowej z najdłuższym łańcuchem alkilowym w kationie. Stereoselektywność *endo:egzo* przeciwnie obniża się podczas wzrostu długości łańcucha alkilowego (Tabela 17, Rys. 66).



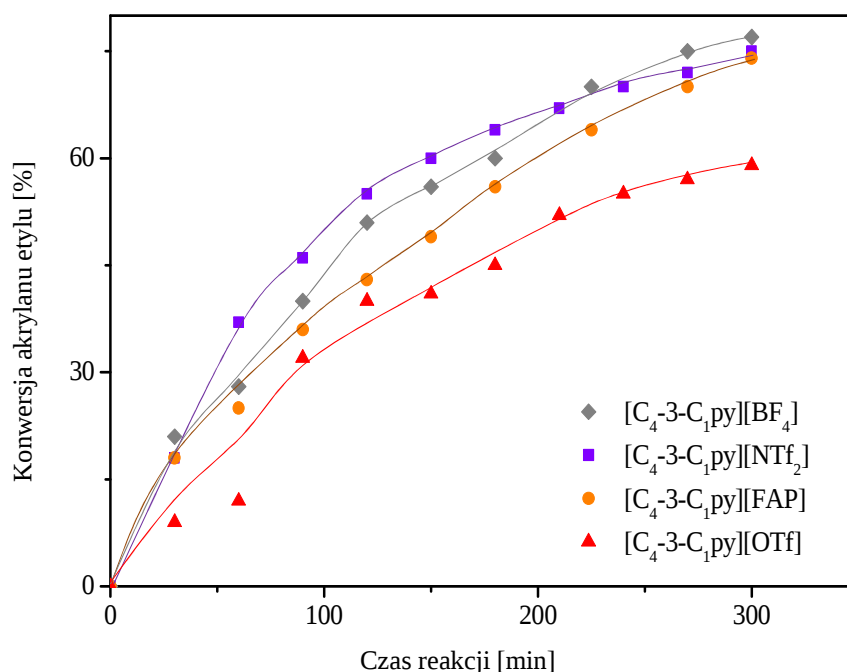
Rys. 63. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem prowadzonej w cieczach jonowych: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$ i $[C_6py][NTf_2]$

W przypadku bis(trifluorometylosuofonylo)imidków N-butylopirydyniowych różniących się położeniem podstawnika metylowego w pierścieniu pirydyniowym

obserwuje się większe różnice konwersji akrylanu etylu niż w poprzednio omawianych alkilopirydyniowych cieczach jonowych. Reakcja przebiega szybciej w $[C_4\text{-}4\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$ oraz $[C_4\text{-}3\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$ niż w $[C_4\text{py}][NTf_2]$ (Rys. 64). Najwolniej akrylan etylu ulega cykloaddycji z cyklopentadienem w reakcji prowadzonej w cieczy jonowej $[C_4\text{-}2\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$. W tym przypadku podstawnik metylowy znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy butylowej, zlokalizowanej na atomie azotu kationu pirydyniowego. Wolniejszy przebieg cykloaddycji w cieczy $[C_4\text{-}2\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$, w porównaniu z pozostałymi znajduje potwierdzenie w stałych szybkości reakcji. Energia aktywacji reakcji prowadzonej w środowisku tej cieczy jonowej – $50,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jest znacznie wyższa niż w pozostałych cieczach butylometylpirydyniowych – średnio $30,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. We wszystkich cieczach tej grupy stereoselektywność *endo:egzo* wynosi około 3,8 w temperaturze 25°C i maleje do 3,5 w 45°C .

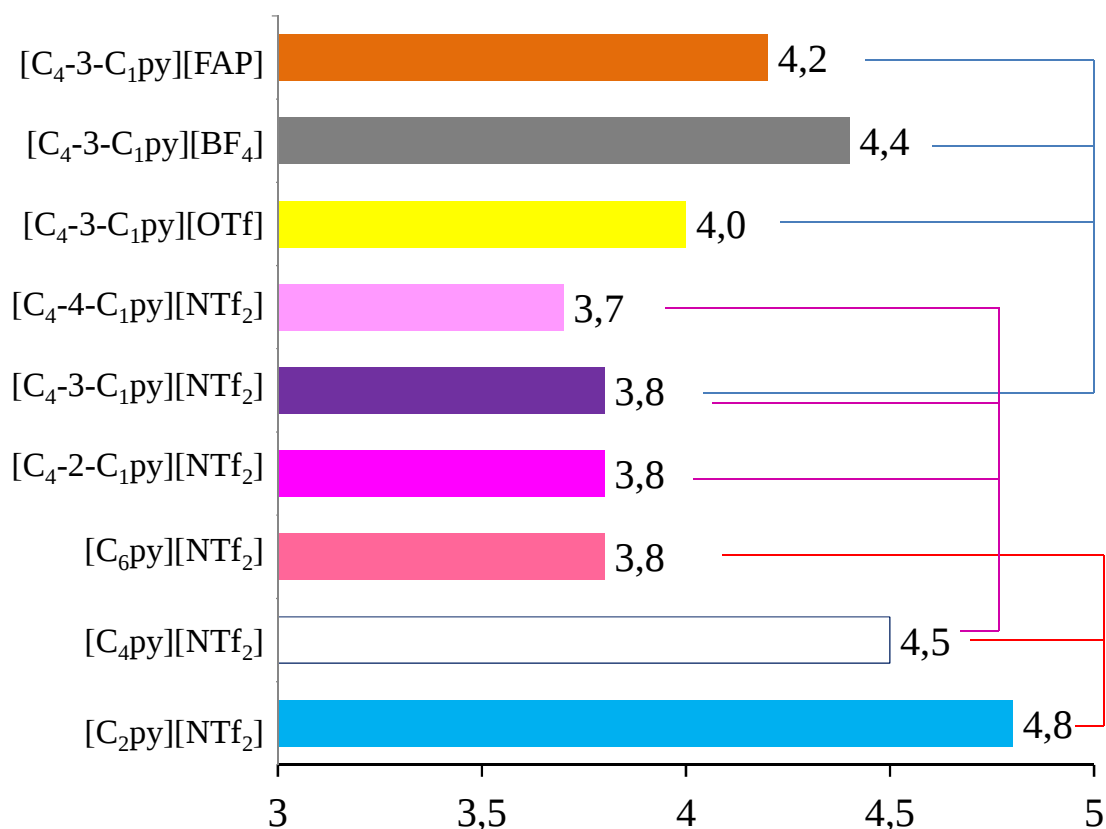


Rys. 64. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w cieczach jonowych: $[C_4\text{py}][NTf_2]$, $[C_4\text{-}2\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$, $[C_4\text{-}3\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$ i $[C_4\text{-}4\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$



Rys. 65. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w cieczach jonowych: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][FAP], [C₄-3-C₁py][OTf] i [C₄-3-C₁py][BF₄]

Różnice w konwersji akrylanu etylu podczas reakcji z cyklopentadienem występują również pod wpływem cieczy jonowych zawierających różne aniony (Rys. 65). Najwolniej przebiega reakcja w trifluorometanosulfonianie N-butylo-3-metylopyridyniowym. W przypadku cieczy z anionami [FAP], [NTf₂] oraz [BF₄] początkowo występują różnice w szybkości cykloaddycji, ale po 300 minutach konwersje dienofila osiągają wartość około 70%. Po krótszych czasach reakcji (50 – 200 minut) wyższa konwersja akrylanu etylu występuje w cieczy N-butylo-3-metylopyridyniowej z anionem [NTf₂]. Znaczące obniżenie konwersji akrylanu występuje tylko w cieczy z anionem trifluorometanosulfonianowym [OTf]. Stereoselektywność *endo:egzo*-2-etoksykarbonylo-5-norbornenu w cieczach N-butylo-3-metylopyridyniowych z anionami: [NTf₂], [OTf], [BF₄] i [FAP] wynosi od 3,7 do 4,8 (Rys. 66).



Rys. 66. Stereoselektywność *endo:egzo*-2-etoksykarbonylo-5-norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych w temperaturze 25°C

Tabela 17. Stałe szybkości reakcji k , współczynniki korelacji liniowej R^2 , stereoselektywności *endo:egzo* i energie aktywacji E_a reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych

Ciecz jonowa	Temperatura [°C]	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	Współczynnik korelacji równania stałej szybkości reakcji R^2	Energia aktywacji [kJ·mol ⁻¹]	Stereoselektywność [<i>endo:egzo</i>]
[C ₂ py][NTf ₂]	25	1,51	0,9757	47,99	4,8
	35	2,99	0,9887		4,5
	45	5,25	0,9910		3,8
[C ₄ py][NTf ₂]	25	1,67	0,9980	44,21	4,5
	35	2,80	0,9900		4,1
	45	5,27	0,9904		3,7
[C ₆ py][NTf ₂]	25	1,80	0,9931	40,59	3,8
	35	2,58	0,9820		3,6
	45	5,18	0,9929		3,5



[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]	25	0,76	0,9905	50,90	3,8
	35	1,57	0,9212		3,6
	45	2,83	0,9968		3,5
[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]	25	2,11	0,9855	31,05	3,8
	35	2,57	0,9972		3,6
	45	4,75	0,9929		3,5
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]	25	2,24	0,9960	30,94	3,7
	35	2,81	0,9983		3,6
	45	5,01	0,9867		3,5
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]	25	1,15	0,9904	58,18	4,0
	35	2,21	0,9854		3,7
	45	5,22	0,9952		3,6
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]	25	1,96	0,9949	37,28	4,4
	35	3,06	0,9687		4,3
	45	5,17	0,9870		3,9
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]	25	1,61	0,9985	41,50	4,2
	35	3,08	0,9941		4,1
	45	4,72	0,9885		3,9

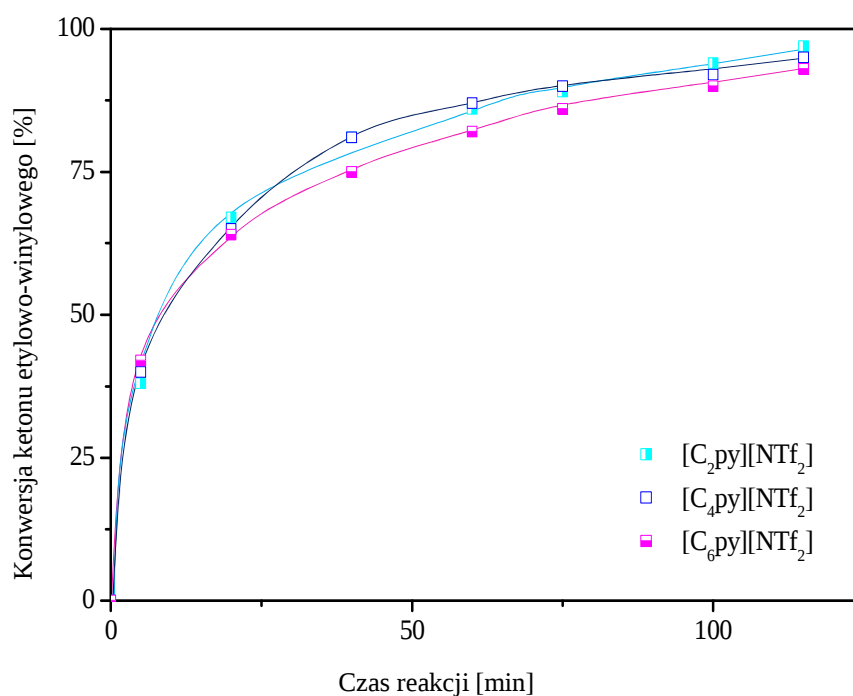
W Tabeli 18 przedstawiono stałe szybkości reakcji pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem, prowadzonych w środowisku innych cieczy jonowych. Wyniki te uzyskała Autorka w trakcie innych prac w ITChO i nie były dotychczas opublikowane. Stałe szybkości reakcji pomiędzy akrylanem etylu a cyklopentadienem prowadzone w środowisku innych cieczy jonowych mają takie same wartości. Porównywalna jest także stereoselektywność reakcji.

Tabela 18. Stałe szybkości reakcji oraz stereoselektywności reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem w środowisku innych cieczy jonowych, temperatura 25°C

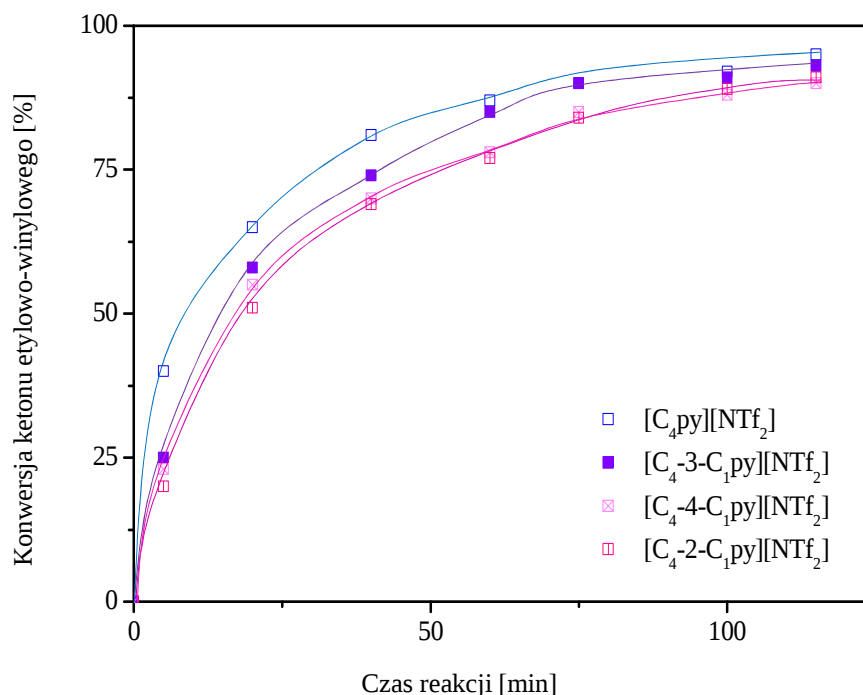
Ciecz jonowa	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	Stereoselektywność [endo:egzo]
Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(3-hydroksypropylo)pirydyniowy	2,16	5,6
Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(methoksyetylo)-1-metylopiperydyniowy	1,26	4,4
Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-(metoksyetylo)-N-metylomorfoliniowy	1,24	5,6

10.3. Reakcja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem

Keton etylowo-winyłowy wykazuje znacznie wyższą aktywność w cykloaddycji Dielsa-Aldera z cyklopentadienem w porównaniu z maleinianem dimetylu i akrylanem etylu (Rys. 67). Jego wysoka aktywność wynika z obecności grupy karbonylowej w sąsiedztwie wiązania etylenowego. Grupa karbonylowa ze względu na charakter elektronoakceptorowy zmniejsza gęstość elektronową w obrębie podwójnego wiązania. Skutkiem tego wzrasta aktywność ketonu etylowo-winyłowego w reakcjach cykloaddycji z cyklopentadienem. Różnice w konwersji ketonu etylowo-winyłowego są niewielkie w badanych cieczach pirydyniowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym. Już po 120 minutach od rozpoczęcia reakcji konwersja ketonu etylowo-winyłowego wynosi ponad 90% (Rys. 67). Ze względu na wysoką konwersję już w temperaturze 25°C reakcji tej nie prowadzono w wyższych temperaturach. Długość łańcucha alkilowego kationie pirydyniowym nie ma większego wpływu na przebieg cykloaddycji. Nieznacznie szybciej zachodzi konwersja ketonu etylowo-winyłowego w obecności $[C_2py][NTf_2]$ lub $[C_4py][NTf_2]$ niż w $[C_6py][NTf_2]$. Wyższa jest przemiana do *endo-egzo*-propanoilo-5-norbornenu w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku etylopirydyniowym, *endo:egzo*=6,2 (Rys. 70).

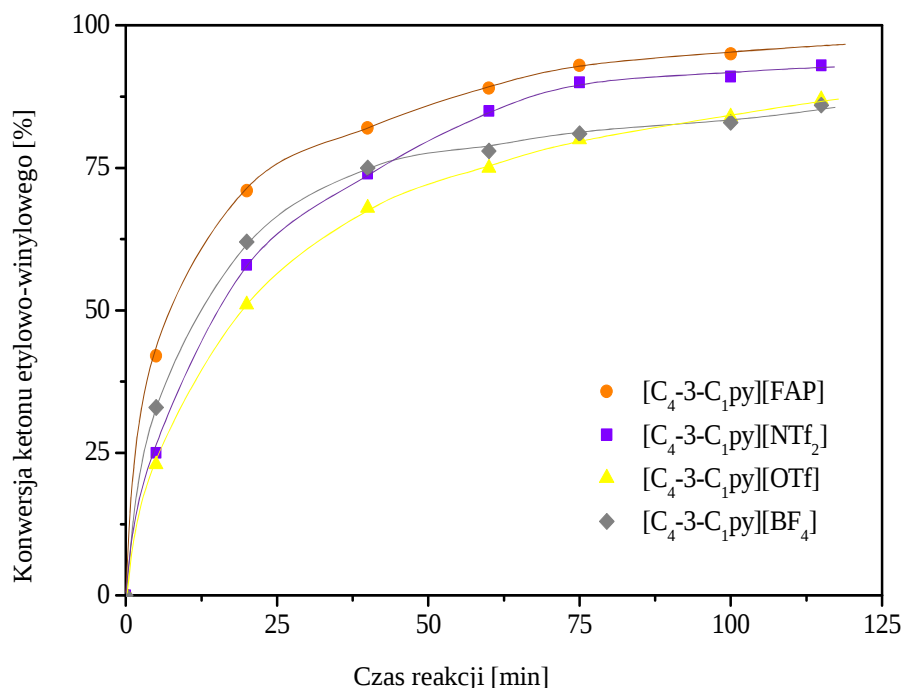


Rys. 67. Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji z cyklopentadienem w cieczach jonowych: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$ i $[C_6py][NTf_2]$

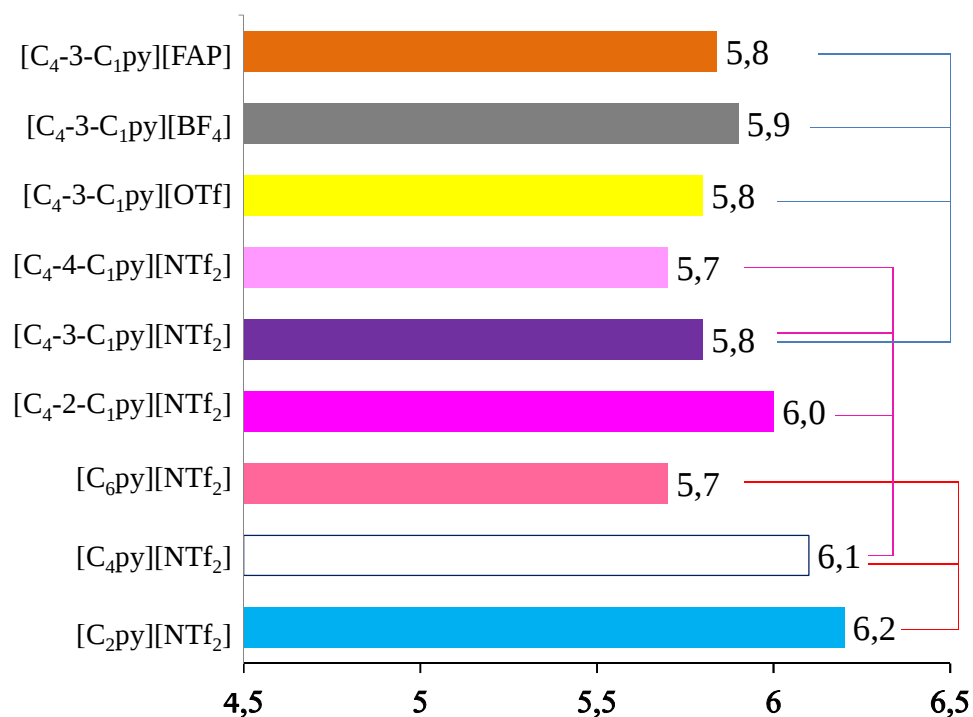


Rys. 68. Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji cyklopentadienem w cieczach jonowych: [C₄py][NTf₂], [C₄-2-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][NTf₂] i [C₄-4-C₁py][NTf₂]

W środowisku bis(trifluorometylosulfonyl)imidków N-butylo-3-metylopirydyniowych różniących się położeniem grupy metylowej w pierścieniu reakcje cykloaddycji zachodzą podobnie i nieco wolniej niż w cieczy jonowej bez grupy metylowej – [C₄py][NTf₂] (Rys. 68). Reakcja przebiega identycznie, gdy grupa metylowa znajduje się w położeniu orto [C₄-2-C₁py][NTf₂] i para [C₄-4-C₁py][NTf₂]. Grupa metylowa w pozycji meta w cieczy [C₄-3-C₁py][NTf₂] powoduje nieco szybszą konwersję ketonu w porównaniu z cieczami zawierającymi tę grupę w pozycji orto i para. W każdym przypadku obecność grupy metylowej w kationie cieczy pirydyniowej obniża szybkość cykloaddycji. Odzwierciedlenie omówionych prawidłowości znajduje potwierdzenie w wartościach stałych szybkości reakcji *k* (Tabela 19). Stereoselektywność przemiany do *endo*-2-propanoilo-5-norbornenu jest najwyższa w reakcji prowadzonej w środowisku [C₄py][NTf₂], *endo:egzo*=6,1 (Rys. 70).



Rys. 69. Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji z cyklopentadienem w cieczach jonowych: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][FAP], [C₄-3-C₁py][OTf] i [C₄-3-C₁py][BF₄]



Rys. 70. Stereoselektywność *endo:exo*-3-propanoilo-5-norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanem etylu i cyklopentadienem w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych w temperaturze 25°C



Badania wpływu anionu w cieczach jonowych z kationem N-butylo-3-metylopyridyniowym wykazują, że cykloaddycja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem zachodzi najszybciej, gdy kation występuje w połączeniu z anionem tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowym [FAP] (Rys. 69). Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ w temperaturze 25°C wynosi wówczas 17,42 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tabela 19).

Tabela 19. Stałe szybkości reakcji k , współczynniki korelacji liniowej R^2 , stereoselektywności *endo:egzo* reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy ketonem etylowo-winyłowym i cyklopentadienem w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych w temperaturze 25°C

Ciecze jonowe	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Współczynnik korelacji równania stałej szybkości reakcji R^2	Stereoselektywność [<i>endo:egzo</i>]
[C ₂ py][NTf ₂]	15,76	0,983	6,2
[C ₄ py][NTf ₂]	16,94	0,998	6,1
[C ₆ py][NTf ₂]	15,67	0,981	5,7
[C ₄ -2-C ₁ py][NTf ₂]	11,33	0,979	6,0
[C ₄ -3-C ₁ py][NTf ₂]	13,78	0,979	5,8
[C ₄ -4-C ₁ py][NTf ₂]	11,13	0,989	5,7
[C ₄ -3-C ₁ py][OTf]	9,26	0,994	5,8
[C ₄ -3-C ₁ py][BF ₄]	9,61	0,944	5,9
[C ₄ -3-C ₁ py][FAP]	17,42	0,987	5,8

W cieczach jonowych z tym samym kationem i innymi anionami wartości stałych szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ są znacznie niższe: 13,78 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ w [C₄-3-C₁py][NTf₂] oraz 9,26 i 9,21 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ odpowiednio w [C₄-3-C₁py][OTf] i [C₄-3-C₁py][BF₄] (Tabela 19). Nie znajduje to przełożenia na wartości stereoselektywności przemiany, gdyż stosunek izomerów *endo:egzo* jest prawie stały i wynosi 5,8-5,9 (Rys. 70).

Stereoselektywność reakcji prowadzonych w cieczach jonowych z anionem tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowym (Tabela 20) jest porównywalna do stereoselektywności reakcji uzyskanych w ramach prezentowanej pracy. Jedynie produkt otrzymany w środowisku cieczy z kationem N-(3-hydroksypropylo)piryniowym jest bardziej *endo*-selektywny. Analizując Tabela 19 i Tabela 20 można stwierdzić, że reakcja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem zachodzi z większą szybkością



w cieczach jonowych z anionem [FAP] oraz w cieczach jonowych z kationem zawierającym grupę hydroksylową.

Tabela 20. Stałe szybkości reakcji oraz stereoselektywności reakcji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem w środowisku innych cieczy jonowych, temperatura 25°C

Ciecz jonowa	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^5$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	Stereoselektywność [endo:egzo]
Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(3-hydroksypropylo)pirydyniowy	27,25	8,2
Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(methoksyetylo)-1-metylopiperydyniowy	8,83	6,1
Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan N-(metoksyetylo)-N-metylomorfoliniowy	20,1	6,5

10.4. Analiza zależności pomiędzy szybkością reakcji a budową cieczy jonowych

Stałe szybkości reakcji Dielsa-Aldeja cyklopentadienu z dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu i ketonem etylowo-winyłowym zależą od budowy cieczy jonowej. W grupie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych o różnej długości łańcucha alkilowego zauważono, że szybkość reakcji wzrasta wraz z obniżaniem długości łańcucha. Skrócenie długości łańcucha alkilowego ma bezpośredni wpływ na zmianę właściwości fizycznych cieczy jonowych. Ciecze te wykazują wyższą gęstość oraz napięcie powierzchniowe. Polarność cieczy jonowych wyrażona w skali E_T^N wzrasta, wraz ze skracaniem długości łańcucha alkilowego. Większa polarność cieczy jonowej sprzyja osiągnięciu wyższych szybkości reakcji. Szybszej wzrasta zatem również konwersja dienofila. Korelacja pomiędzy stałą szybkości reakcji a lepkością dynamiczną jest ujemna. Szybkość reakcji wzrasta w miarę obniżania się lepkości dynamicznej cieczy jonowych.

W grupie cieczy jonowych z kationem N-butylo-3-metylopirydyniowym i anionem NTf₂ różnice gęstości są nieznaczne. Także lepkość dynamiczna cieczy [C₄py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][NTf₂] i [C₄-4-C₁py][NTf₂] ma podobne wartości, jedynie dla cieczy [C₄-2-C₁py][NTf₂] jest ona znacznie wyższa. Analiza zależności pomiędzy właściwościami fizycznymi a wartością stałych szybkości reakcji prowadzonych w tej grupie cieczy jonowych nie wykazuje jednoznacznej korelacji. Tym niemniej dla wszystkich dienofili (maleinianu dimetylu, akrylan etylu, keton etylowo-winyłowy) cykloaddycja przebiega najwolniej w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku N-butylo-2-



metylopirydyniowym (najniższe stałe szybkości reakcji). W tej grupie jest to jednocześnie ciecz najbardziej polarna ($E_T^N = 0,6484$).

Analiza wpływu wielkości fizycznych na przebieg cykloaddycji w cieczach jonowych złożonych z różnych anionów i kationu N-butylo-3-metylopirydyniowego nie wykazała jednoznacznych korelacji pomiędzy gęstością, napięciem powierzchniowym, lepkością dynamiczną i stałą szybkości reakcji lub konwersją dienofila. Szybkość reakcji nie zależy również od polarności cieczy jonowej, wyrażonej w skali E_T^N .

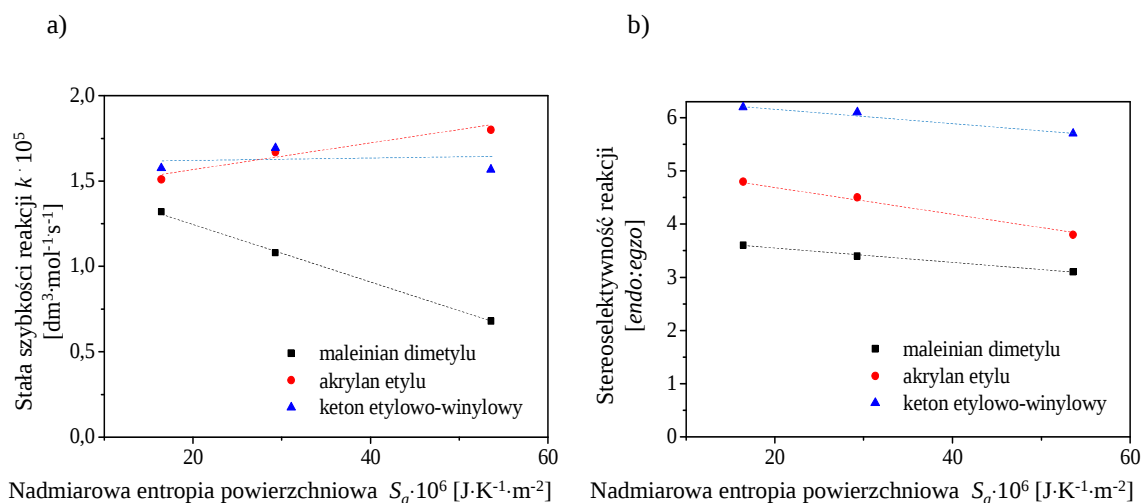
Wyraźne zależności można natomiast zauważyć między stereoselektywnością reakcji *endo:egzo* a wartościami wielkości fizycznych. W przypadku wszystkich stosowanych dienofili wzrasta stereoselektywność *endo:egzo* wraz ze skracaniem długości łańcucha alkilowego w kationie pirydyniowym w cieczach z anionem $[NTf_2]$. W tej grupie cieczy jonowych następuje zatem wzrost udziału izomeru *endo* w produktach reakcji wraz ze wzrostem gęstości i napięcia powierzchniowego oraz podczas obniżania lepkości dynamicznej. Stereoselektywność reakcji prowadzonej w obecności bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidków N-butylo-metylopirydyniowych jest niemal jednakowa, dla różnych dienofili. Zależności pomiędzy gęstością, lepkością napięciem powierzchniowym i stereoselektywnością można się doszukać w grupie pirydyniowych cieczy jonowych, zawierających różne aniony. Stosunek izomerów *endo:egzo* jest wyższy im niższa jest gęstość cieczy jonowej oraz im wyższa jest lepkość dynamiczna i napięcie powierzchniowe.

10.5. Zależności pomiędzy stałymi szybkości reakcji cykloaddycji lub stereoselektywnością a nadmiarową entropią powierzchniową

Z analizy stałych szybkości reakcji oraz energii aktywacji wynika, że najbardziej aktywnym dienofilem w reakcji Dielsa-Aldera z cyklopentadienem jest keton etylowo-winylowy, czyli dienofil zawierający grupę karbonylową w sąsiedztwie podwójnego wiązania. Mniej aktywny jest akrylan etylu, dienofil zawierający grupę estrową. Jeszcze mniej aktywny w cykloaddycji z cyklopentadienem jest maleinian dimetylu.

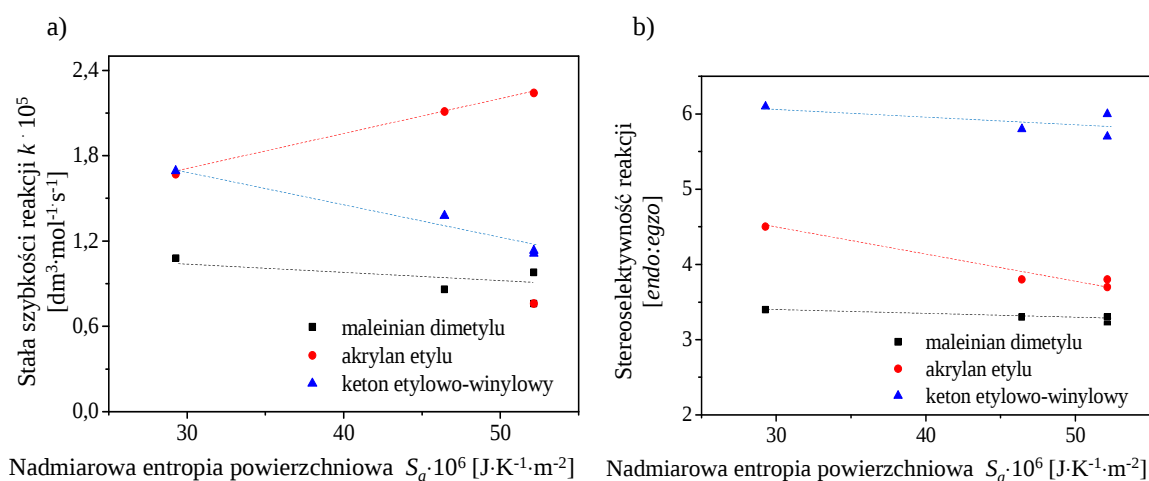
Poniżej (Rys. 71, Rys. 72 i Rys. 73) zamieszczono wyniki badań obrazujące zależności pomiędzy a) nadmiarową entropią powierzchniową S_a oraz wartościami stałych szybkości reakcji pomiędzy rozpatrywanymi dienofilami i cyklopentadienem oraz b) stereoselektywnością i wartościami S_a . Wartości stałych szybkości reakcji zostały

zwiększone o 10^5 dla maleinianu dimetylu i akrylanu etylu, natomiast dla ketonu etylowo-winylowego o 10^4 .



Rys. 71. Zależność pomiędzy a) stałą szybkości reakcji k i nadmiarową entropią powierzchniową S_a b) stereoselektywnością i nadmiarową entropią powierzchniową S_a w reakcjach Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu oraz ketonem etylowo-winylowym prowadzonych w środowisku alkilopirydyniowych cieczy jonowych: $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$

W przypadku maleinianu dimetylu wraz ze wzrostem nadmiarowej entropii powierzchniowej maleją wartości stałej szybkości reakcji, prowadzonych w środowisku alkilopirydyniowych cieczy jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]$ (Rys. 71a). Odwrotna tendencja występuje dla reakcji ketonu etylowo-winylowego i akrylanu etylu, a więc związków

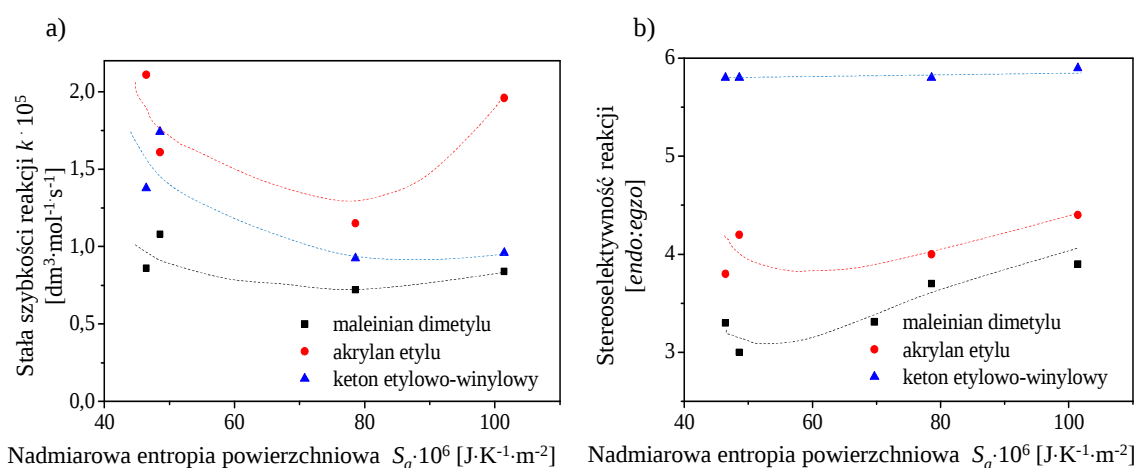


Rys. 72. Zależność pomiędzy a) stałą szybkości reakcji k i nadmiarową entropią powierzchniową S_a b) stereoselektywnością i nadmiarową entropią powierzchniową S_a w reakcjach Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu oraz ketonem etylowo-winylowym prowadzonych w środowisku cieczy jonowych: $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-2-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$

zawierających jedną grupę funkcyjną w sąsiedztwie wiązania nienasyconego. W reakcjach z udziałem tych dienofili stała k wzrasta wraz ze wzrostem S_a . Różnice w wartościach nie są tak duże jak w reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem. W przypadku stereoselektywności korelacja pomiędzy stałą szybkości reakcji k a nadmiarową entropią powierzchniową S_a jest ujemna (Rys. 71b). Wraz ze wzrostem wartości S_a w tej grupie reakcji Dielsa-Aldera maleje stereoselektywność w kierunku izomeru *endo*.

W obecności bis(trifluorometylosulfonyl)imidków N-butylo-metylo-pirydyniowych nie stwierdzono jednoznacznych zależności pomiędzy stałą szybkości reakcji cykloaddycji k i nadmiarową entropią powierzchniową S_a w przypadku maleinianu dimetylu i akrylanu etylu (Rys. 72a). Wartość k maleje, a następnie nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem wartości S_a w przypadku maleinianu dimetylu. Dla akrylanu etylu początkowo wzrasta wraz ze wzrostem S_a , ale dla jednej z cieczy – $[C_4-2-C_1py][NTf_2]$ mimo wysokiej wartości entropii stała szybkości reakcji ma niską wartość. Jedynie dla ketonu etylowo-winyłowego korelacja pomiędzy stałą szybkości reakcji a nadmiarową entropią powierzchniową jest zdecydowanie ujemna (maleje).

Analiza zależności stereoselektywności od wartości nadmiarowej entropii powierzchniowej cieczy jonowej (rozpuszczalnika) wskazuje na obniżanie stereoselektywności *endo:egzo* ze wzrostem entropii powierzchniowej S_a (Rys. 72b).



Rys. 73. Zależność pomiędzy a) stałą szybkości reakcji k i nadmiarową entropią powierzchniową S_a b) stereoselektywnością i nadmiarową entropią powierzchniową S_a w reakcjach Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu oraz ketonem etylowo-winyłowym prowadzonych w środowisku cieczy jonowych: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ i $[C_4-3-C_1py][BF_4]$



Zależność pomiędzy wartościami stałych szybkości badanych reakcji cyklopentadienu z dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu i ketonem etylowo-winylowym a nadmiarową entropią powierzchniową – S_a cieczy jonowych: butylo-3-metylopirydyniowych z różnymi anionami nie jest liniowa (Rys. 73a). Wraz ze wzrostem wartości S_a stała szybkości reakcji zarówno maleje, jak i wzrasta. Taką tendencję obserwuje się dla wszystkich rozpatrywanych dienofili tylko do pewnej wartości entropii, tj. około $78 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Po osiągnięciu tej wartości S_a wzrasta także stała szybkości reakcji. Wartości stałej k nie można zatem łączyć bezpośrednio z nadmiarową entropią powierzchniową S_a w przypadku cieczy pirydyniowych zawierających różne aniony. Rozpatrywanie tych zależności można ograniczyć do stwierdzenia, że wraz ze wzrostem złożoności budowy anionu (nadmiarowa entropia powierzchniowa S_a maleje) wzrasta wartość osiąganych stałych szybkości reakcji. Uwzględniając, że entropia jest funkcją termodynamiczną, określającą stopień uporządkowania układu można powiedzieć, że im układ jest bardziej uporządkowany tym szybciej przebiega w nim reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu i ketonem etylowo-winylowym. Znalezienie wspólnych prawidłowości dotyczących zależności pomiędzy nadmiarową entropią powierzchniową S_a a ilością izomeru *endo* nie jest możliwe (Rys. 73b).

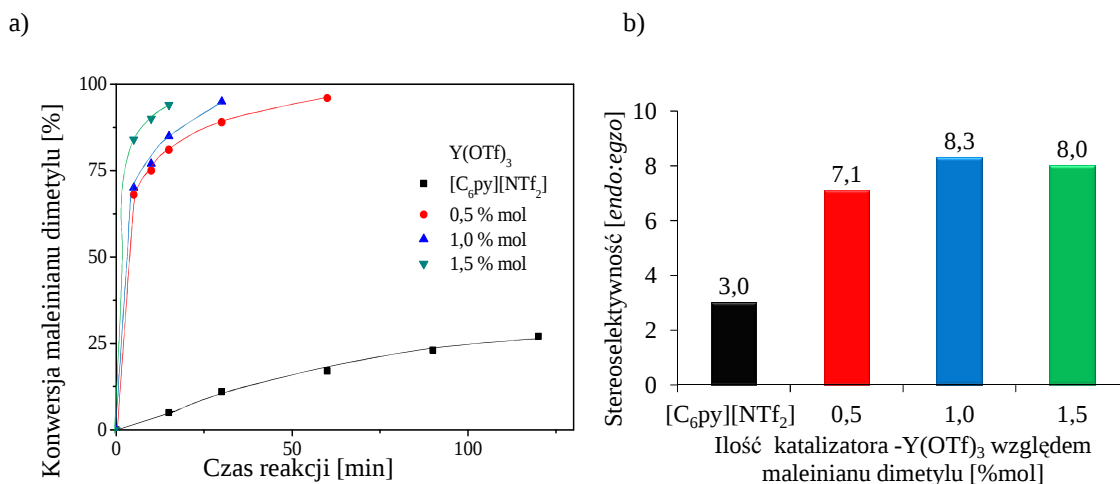
11. Przebieg reakcji Dielsa-Aldera w układach katalitycznych

11.1. Przebieg cykloaddycji w układach katalitycznych $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ – kwasy Lewisa

11.1.1. Cykloaddycja maleinianu dimetylu z cyklopentadienem

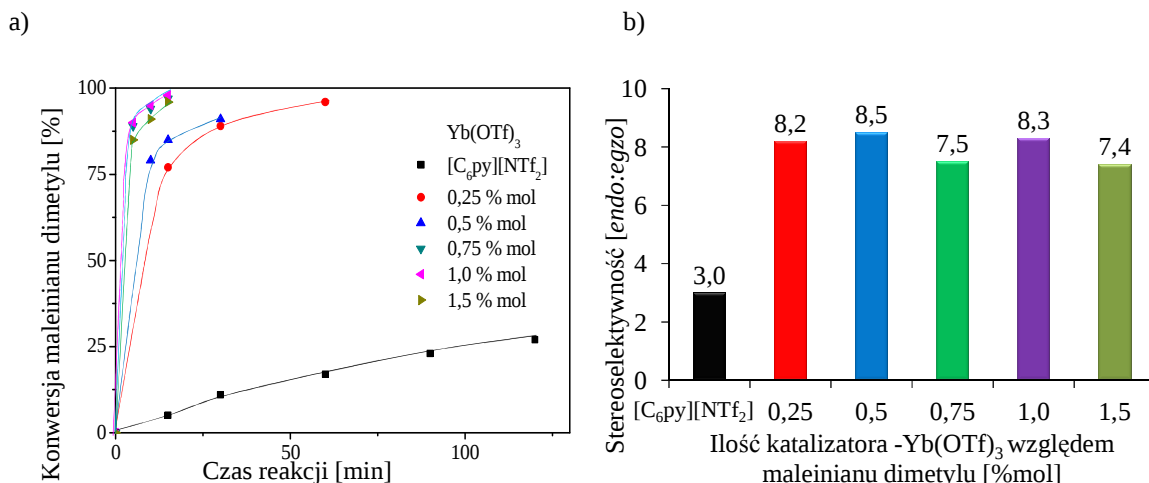
Reakcje maleinianu dimetylu z cyklopentadienem prowadzono w układzie katalitycznym $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ + trifluorometanosulfonian itru. Już niewielka ilość katalizatora – 0,5 %mol względem maleinianu dimetylu znacznie zwiększa szybkość cykloaddycji Dielsa-Aldera. Po 30 minutach prowadzenia reakcji konwersja maleinianu wynosiła 89%. Po tym czasie w cykloaddycji w środowisku tej samej cieczy jonowej bez katalizatora uzyskano konwersję dienofila 11% (Rys. 74a). Przy zawartości katalizatora 1,0 %mol w stosunku do dienofila po 30 minutach konwersja maleinianu dimetylu wynosiła 94%. Dalsze zwiększanie zawartości katalizatora do 1,5 %mol pozwoliło uzyskać konwersję maleinianu dimetylu 95% już po 15 minutach.

Zbyt duża ilość katalizatora, a zatem i zwiększona szybkość reakcji nie wpływa korzystnie na stereoselektywność. Najwyższy stosunek izomerów *endo:egzo*=8,3 uzyskano w układzie katalitycznym zawierającym 1 %mol $Y(OTf)_3$ w stosunku do maleinianu dimetylu (Rys. 74b). Stosowanie większej ilości katalizatora (ponad 1,5 %mol) powoduje przebieg reakcji konkurencyjnej do cykloaddycji. Taką reakcją jest oligomeryzacja cyklopentadienu.

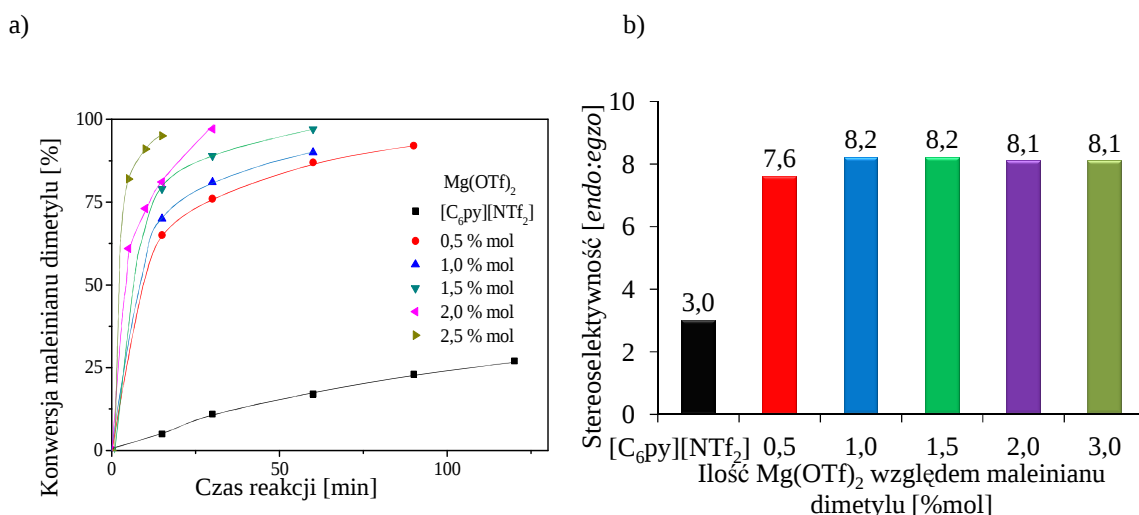


Rys. 74. a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem, w układach katalitycznych – ciecz jonowa $[C_6py][NTf_2]$ oraz katalizator $Y(OTf)_3$ (0,5; 1,0; 1,5 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność reakcji *endo:egzo*

Podobną aktywność wykazuje trifluorometanosulfonian iterbu (Rys. 75a). Po 30 minutach prowadzenia reakcji uzyskano konwersję maleinianu dimetylu 89% w układzie katalitycznym złożonym z $[C_6py][NTf_2]$ i 0,25 %mol $Yb(OTf)_3$. Zwiększając ilość katalizatora do 0,5 %mol po tym samym czasie uzyskano konwersję 91%. Dalsze zwiększanie zawartości katalizatora w cieczy jonowej powodowało natychmiastową reakcję oligomeryzacji cyklopentadienu z towarzyszącym jej efektem egzotermicznym. Stosunek izomerów *endo* i *egzo* był podobny do uzyskanego w reakcji prowadzonej w obecności katalizatora itrowego i wynosił 8,5 (Rys. 75b).

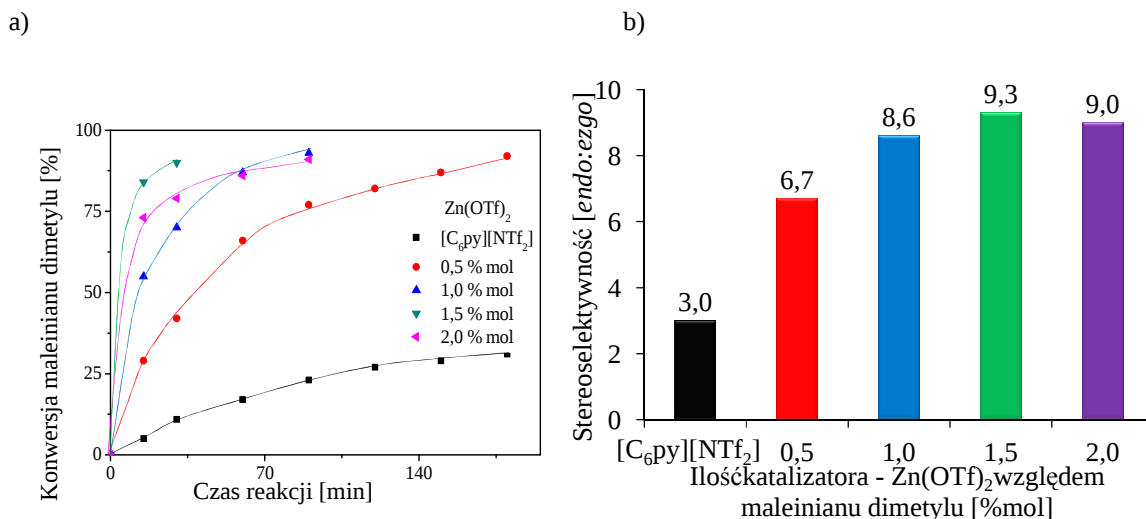


Rys. 75.a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz katalizator Yb(OTf)₃ (0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*



Rys. 76.a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz katalizator Mg(OTf)₂ (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

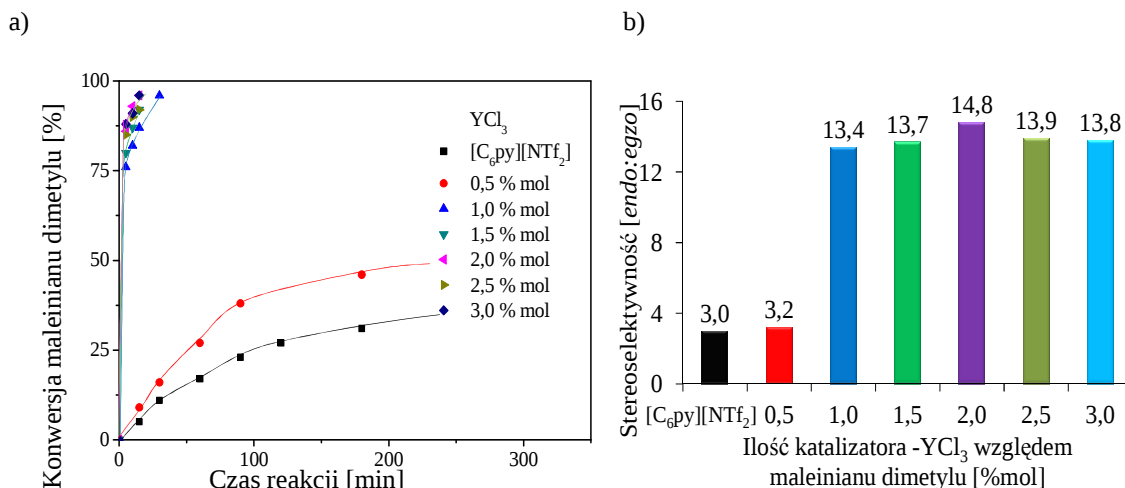
Do uzyskania konwersji maleinianu dimetylu ponad 90% w obecności trifluorometanosulfonianu magnezu należy użyć 1 %mol tego katalizatora, a konieczny czas reakcji wynosi 60 minut w temperaturze 25°C (Rys. 76a). Podwajając ilość katalizatora czas reakcji skraca się o połowę. Po 30 minutach otrzymuje się konwersję maleinianu dimetylu 97%. Stosowanie większej niż 1 %mol ilości katalizatora nie znajduje uzasadnienia z uwagi na obniżanie się stereoselektywności *endo:egzo* (Rys. 76b).



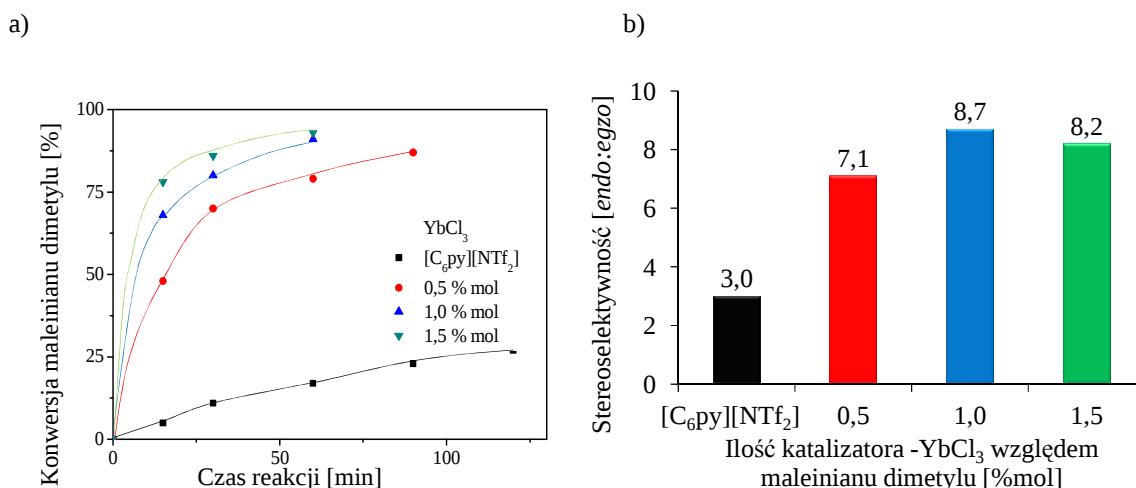
Rys. 77. a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz katalizator Zn(OTf)₂ (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

Najmniej aktywnym katalizatorem we współdziałaniu z cieczą jonową [C₆py][NTf₂] jest trifluorometanosulfonian cynku. Konwersje porównywalne do poprzednich katalizatorów (90%) uzyskano po zastosowaniu tego katalizatora w ilości 1,5 %mol w stosunku do maleinianu dimetylu, po czasie 30 minut (Rys. 77a). Stosując ten układ otrzymano produkt – *endo*-2,3-di(metoksykarbonylo)5-norbornen z najwyższą stereoselektywnością.

W testowanej reakcji zastosowano również odpowiedniki chlorkowe itru, iterbu, magnezu, cynku w miejsce trifluorometanosulfonianów tych metali. YCl₃ w ilości co najmniej 1 %mol w stosunku do maleinianu dimetylu, w obecności cieczy jonowej pozwala uzyskać produkt z wydajnością ponad 90% w czasie 15 minut. Jednocześnie stosunek izomerów *endo* i *egzo* był wysoki i wynosił 13,4 dla reakcji prowadzonej z 1 %mol YCl₃ oraz 13,8 dla reakcji prowadzonej z 3 %mol katalizatora (Rys. 78b). Przy czym najwyższą stereoselektywność uzyskano stosując 2 %mol katalizatora. Znacznie niższą konwersję dienofila maleinowego (62%) uzyskano w obecności 0,5 %mol tego katalizatora i wymagało to dłuższego czasu reakcji – 300 minut (Rys. 78a).

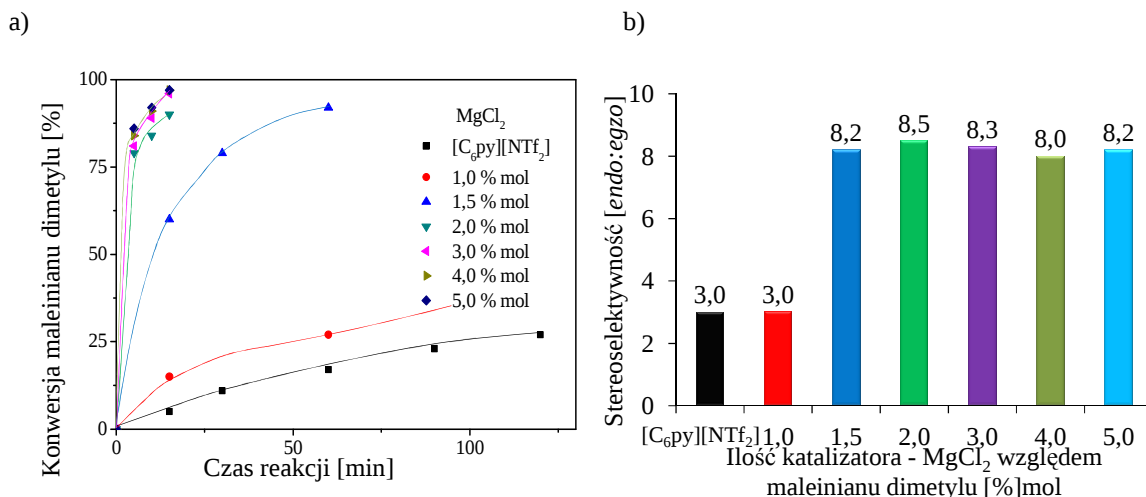


Rys. 78. a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz katalizator YCl₃ (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*



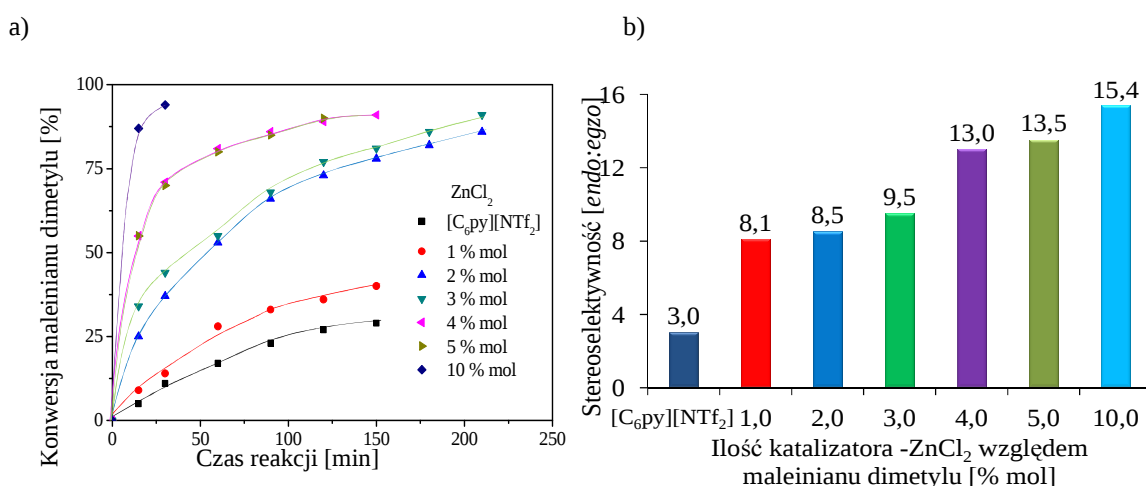
Rys. 79. a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz katalizator YbCl₃ (0,5; 1,0; 1,5 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

Chlorek iterbu, stosowany w układzie z bis(trifluorometylosulfonyl)imidkiem N-heksylopyridyniowym [C₆py][NTf₂] nie wykazywał tak dużej aktywności katalitycznej jak chlorek itru (Rys. 79a). Znacznie niższe są również stereoselektywności *endo:egzo*, w porównaniu do uzyskanych w układach katalitycznych [C₆py][NTf₂] – YCl₃. Wynoszą one odpowiednio 7,1; 8,7 oraz 8,2 przy zawartości 0,5; 1,0 i 1,5 %mol YbCl₃ w stosunku do maleinianu dimetylu (Rys. 79b). Aby uzyskać konwersję dienofila ponad 90%, w układach zawierających 1,0 oraz 1,5 %mol YbCl₃, reakcję należało prowadzić ponad 60 minut.



Rys. 80. a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz katalizator MgCl_2 (1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

Działanie katalityczne chlorku magnezu występowało po zastosowaniu go w ilości większej niż 1 %mol względem maleinianu dimetylu (Rys. 80a). Znaczący wzrost szybkości cykloaddycji następował po zastosowaniu układu katalitycznego $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]/2$ %mol MgCl_2 w stosunku do dienofila. Również stereoselektywność *endo:egzo* była wówczas najwyższa i wynosiła 8,5 (Rys. 80b). Dalsze podwyższanie ilości katalizatora niewiele podwyższało konwersję dienofila i obniżało stereoselektywność *endo:egzo*.



Rys. 81. a) Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz katalizator ZnCl_2 (1; 2; 3; 4; 5; 10 %mol), w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

Katalizator ZnCl_2 w układzie katalitycznym z bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidkiem N-heksylopyridyniowym – $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ wykazuje najniższą



aktywność w cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem, spośród badanych chlorków i trifluorometanosulfonianów metali. Konwersję maleinianu dimetylu 94%, a więc porównywalną z poprzednimi katalizatorami uzyskano po 30 minutach, po zwiększeniu ilości ZnCl_2 do 10 %mol (Rys. 81a). Podwyższenie ilości ZnCl_2 zwiększało jednocześnie stosunek stereoizomerów *endo:egzo*, który wynosił maksymalnie 15,4 (Rys. 81b).

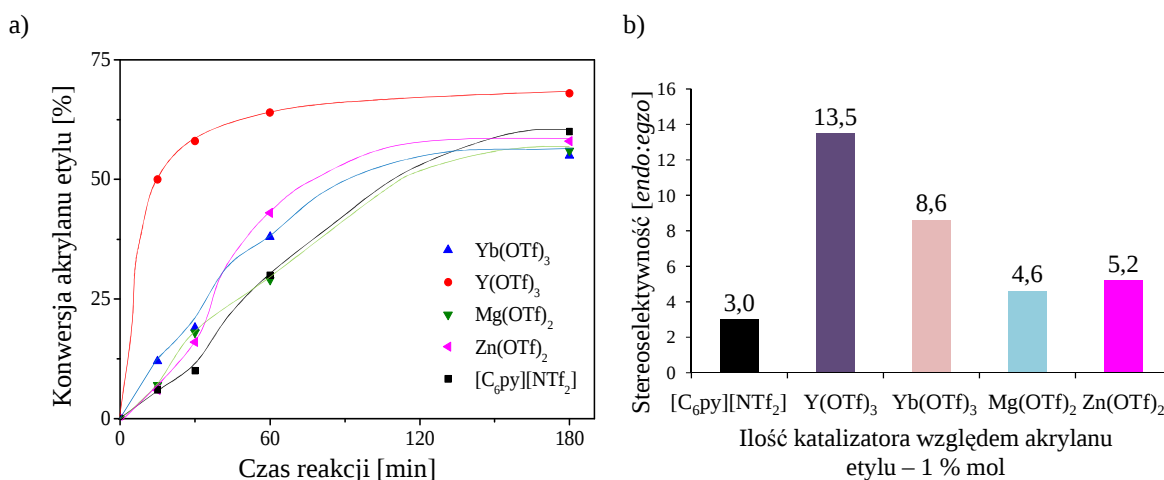
Wnioski z badań cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem.

Katalizatorami, które w największym stopniu zwiększają szybkość cykloaddycji pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem są: $\text{Y}(\text{OTf})_3$ oraz $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. Użycie ich w ilości 0,5 do 1 %mol względem maleinianu dimetylu pozwala uzyskać konwersje ponad 90% po czasie 30 minut. Są to katalizatory, których cząsteczki zbudowane są z metali o największych promieniach jonowych (około 1 Å) a atomy tych metali mają 3 elektrony walencyjne. Aktywne są też chlorki tych metali. Jednak ich aktywność w większym stopniu przejawiała się w zwiększeniu stereoselektywności w kierunku *endo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. W obecności chlorku itru, w porównywalnych warunkach otrzymano najwyższy stosunek stereoizomeru *endo* do *egzo*. Stosunkowo dobrym katalizatorem okazał się również $\text{Mg}(\text{OTf})_2$. Użycie go w ilości 1 %mol pozwalało otrzymać pochodną norbornenu z wydajnością ponad 90%, po czasie 60 minut. Chlorek magnezu dawał zadowalające wyniki cykloaddycji po zwiększeniu jego ilości do 2 %mol. Przygotowanie układu katalitycznego trwało długo, ze względu na słabą rozpuszczalność MgCl_2 w stosowanej cieczy jonowej. Pozostałe katalizatory – $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, ZnCl_2 w układzie katalitycznym z cieczą jonową były aktywne gdy ich ilość wynosiła odpowiednio 1,5 i 10,0 %mol w stosunku do dienofila, po czasie reakcji odpowiednio 60 i 30 minut. Szczególnie niekorzystne jest zwiększenie ilości katalizatora $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ powyżej 0,5 %mol w stosunku do maleinianu dimetylu, gdyż wywołuje to szybką oligomeryzację cyklopentadienu.

Badania te pozwalają stwierdzić, że do otrzymania najwyższej konwersji maleinianu dimetylu podczas jego cykloaddycji z cyklopentadienem należy stosować układy katalityczne zawierające 1 %mol trifluorometanosulfonianów metali (Y, Yb, Mg, Zn) lub 3 %mol chlorków tych metali. Mniejsza od podanej ilość katalizatora chlorkowego zapewnia konwersję dienofila na poziomie 90%, ale podana zawartość katalizatora pozwala uzyskać większą stereoselektywność izomeru *endo*.

11.1.2. Cykloaddycja akrylanu etylu z cyklopentadienem

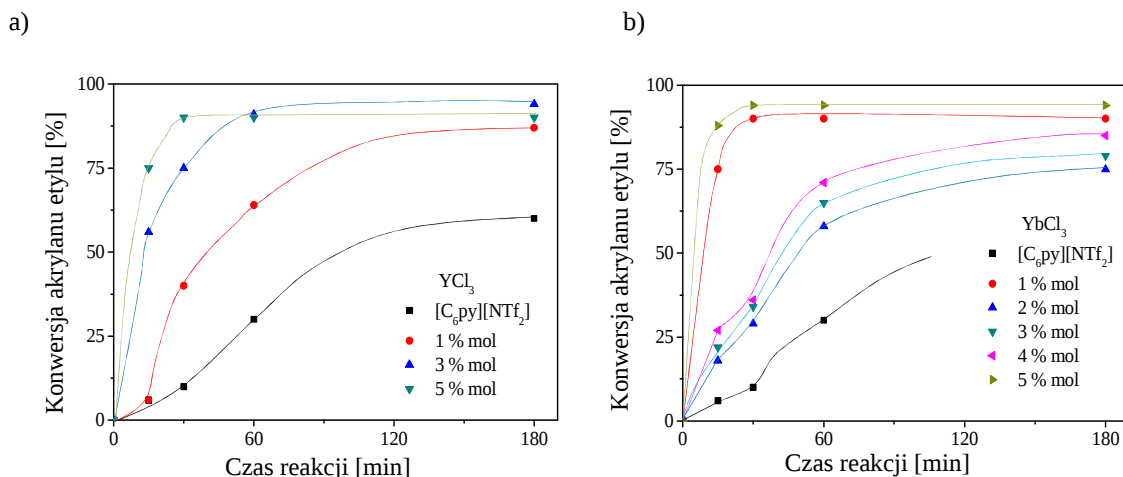
W cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem w sytuacji gdy ilość katalizatora: trifluorometanosulfonianu Y lub Yb, Mg, Zn przekracza 1,5 %mol niejednokrotnie stwierdzano przebieg konkurencyjnej oligomeryzacji cyklopentadienu. Z tego względu i mając na uwadze stwierdzoną, wyższą w porównaniu z maleinianem aktywność akrylanu etylu w reakcji z cyklopentadienem zmniejszono ilość wymienionych katalizatorów trifluorometanosulfonianowych do 1 %mol względem akrylanu. W cykloaddycjach akrylanu etylu z cyklopentadienem trifluorometanosulfoniany magnezu i cynku nie spowodowały wzrostu szybkości konwersji akrylanu (Rys. 82a). W tych układach katalitycznych cykloaddycja przebiegała podobnie jak w środowisku cieczy jonowej – $[C_6py][NTf_2]$ bez katalizatora. Najaktywniejszy okazał się układ katalityczny – $[C_6py][NTf_2] - Y(OTf)_3$. Po 60 minutach konwersja akrylanu etylu wynosiła 64%, podczas gdy w pozostałych układach katalitycznych (z pozostałymi trifluorometanosulfonianami) nie przekraczała 40%. W obecności tego katalizatora uzyskano ponadto najwyższą stereoselektywność *endo:egzo*=13,5 (Rys. 82b).



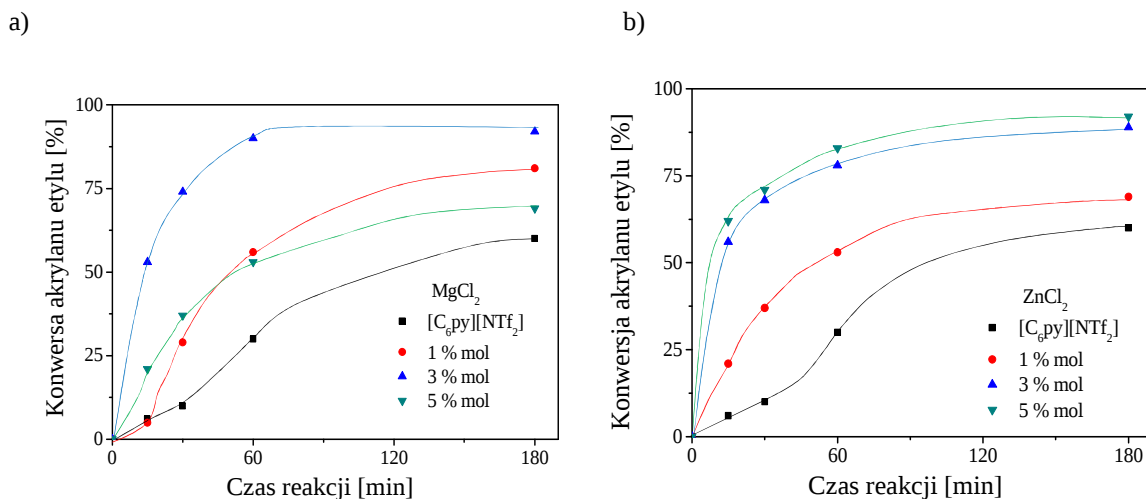
Rys. 82. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa $[C_6py][NTf_2]$ oraz katalizatorów: $Y(OTf)_3$, $Yb(OTf)_3$, $Mg(OTf)_2$, $Zn(OTf)_2$ o zawartości 1 %mol; b) stereoselektywność reakcji w temperaturze 25°C

W reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem większą aktywność wykazywały chlorki metali niż trifluorometanosulfoniany. Znaczące zwiększenie szybkości reakcji występowało podczas reakcji akrylanu etylu w obecności YCl_3 i $YbCl_3$ (Rys. 83a i Rys. 83b) w porównaniu z przebiegiem w obecności $Y(OTf)_3$ i $Yb(OTf)_3$ (Rys. 82a). Najlepszym katalizatorem w tym przypadku jest YCl_3 . Po 60 minutach i przy 3 %mol YCl_3

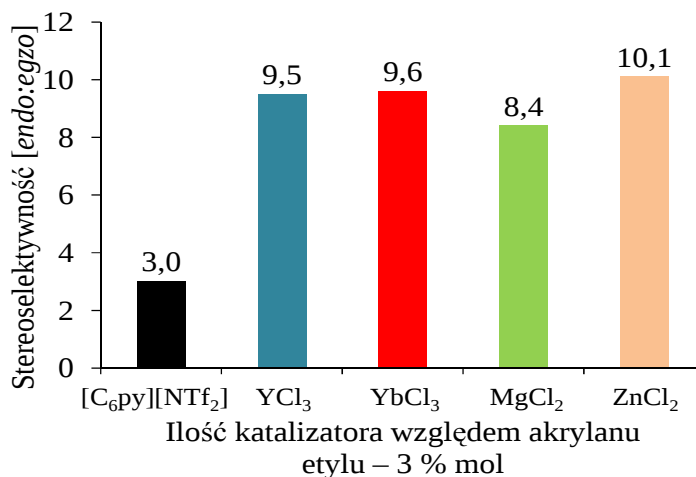
konwersja akrylanu etylu wynosi 91%, podczas gdy w układzie katalitycznym z YbCl_3 w tych samych warunkach osiąga 71%. Stanowi to jednak znaczne zwiększenie konwersji w porównaniu do uzyskanej w reakcji prowadzonej w cieczy jonowej bez katalizatora. YbCl_3 działa efektywniej po zwiększeniu jego ilości do 4 %mol względem dienofila.



Rys. 83. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem prowadzonej w układzie katalitycznym: ciecz jonowa $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz katalizator a) YbCl_3 (1; 3; 5 %mol); b) YbCl_3 (1; 2; 3; 4; 5 %mol), w temperaturze 25°C



Rys. 84. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układzie katalitycznym: ciecz jonowa $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz katalizator a) MgCl_2 (1; 3; 5 %mol); b) ZnCl_2 (1; 3; 5 %mol), w temperaturze 25°C



Rys. 85. Stereoselektywność reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] – katalizator: YCl₃, YbCl₃, MgCl₂, ZnCl₂ (3 %mol)

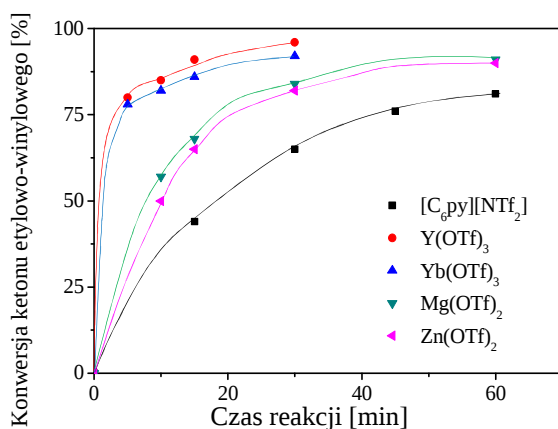
Chlorki magnezu i cynku są mniej aktywne niż chlorki itru i iterbu. Zawartość katalizatora musi przekraczać 5 %mol względem akrylanu etyle, aby konwersja akrylanu wynosiła ponad 90% (Rys. 84a i Rys. 84b). W przypadku MgCl₂ następuje to po czasie 90 minut a w obecności ZnCl₂ po 180 minutach. W układzie katalitycznym [C₆py][NTf₂] – 3 %mol ZnCl₂ uzyskano jednak najwyższą stereoselektywność *endo*-2-etoksykarbonylo-5-norbornenu (Rys. 85).

Wnioski z badań cykloaddycji akrylanu etylu z cyklopentadienem.

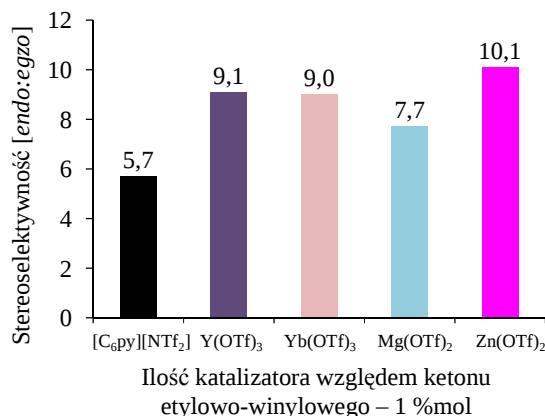
Najaktywniejszymi katalizatorami cykloaddycji Dielsa-Aldera dla akrylanu etylu z cyklopentadienem są chlorki itru i iterbu, rozpuszczone w pirydyniowej cieczy jonowej [C₆py][NTf₂]. Zadowalającą konwersję akrylanu etylu podczas tej reakcji – 90% po czasie 60 minut uzyskuje się stosując 3 %mol chlorku względem akrylanu etylu. To stężenie katalizatora chlorkowego pozwala jednocześnie uzyskać *endo*-2-etoksykarbonylo-5-norbornen z wysoką stereoselektywnością *endo:egzo*=9,5 do 9,6.

11.1.3. Cykloaddycja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem

a)



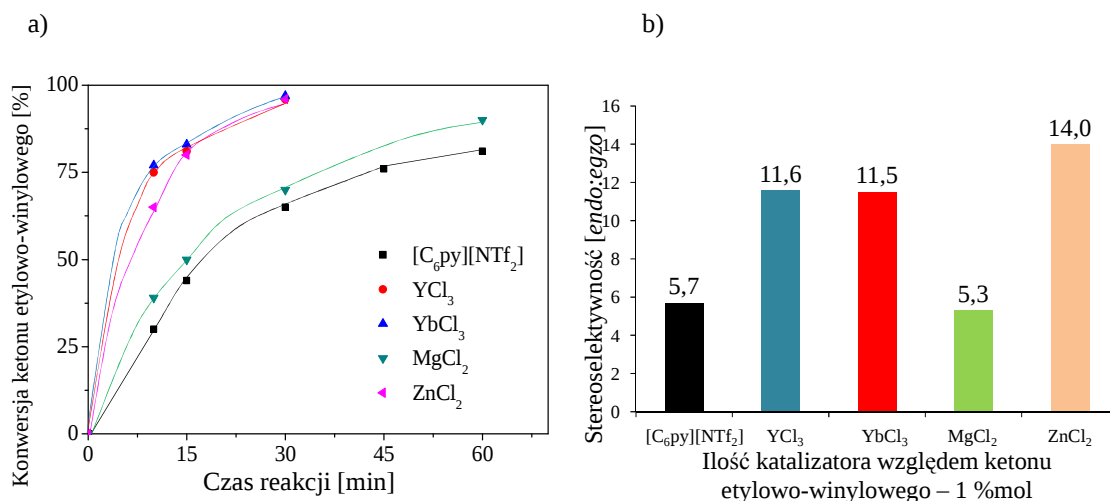
b)



Rys. 86. a) Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układzie katalitycznym: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz 1 %mol katalizatora Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂, w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

Keton etylowo-winyłowy jest najaktywniejszy w reakcji Dielsa-Aldera wśród stosowanych dienofili. Nawet bez katalizatora, w obecności jedynie 0,25 ml [C₆py][NTf₂], konwersja dienofila wynosi 94% po 120 minutach. Zastosowanie trifluorometanosulfonianów itru i iterbu (1 %mol) skraca ten czas do 30 minut (Rys. 86a). W przypadku trifluorometanosulfonianów Mg(OTf)₂ i Zn(OTf)₂ uzyskanie konwersji 91% i 90% wymagało dłuższego czasu – 60 minut przy tej samej ilości katalizatora. Wszystkie układy katalityczne z udziałem trifluorometanosulfonianów pozwalały uzyskiwać wyższą stereoselektywność *endo:egzo* w porównaniu do występującej w środowisku cieczy jonowej (Rys. 86b).

Przebieg zmian konwersji ketonu etylowo-winyłowego w czasie w obecności chlorków: YCl₃, YbCl₃, MgCl₂ i ZnCl₂ w pirydyniowych cieczach jonowych jest niemal identyczny jak w przypadku trifluorometanosulfonianów Y i Yb, w porównywalnych warunkach (Rys. 87a). Reakcja przebiegała wolniej w układzie katalitycznym z chlorkiem magnezu. W tym układzie również stereoselektywność *endo:egzo* była najniższa i odpowiadała stosunkowi izomerów *endo:egzo*, otrzymanemu w cieczy jonowej bez katalizatora. Najwyższa stereoselektywność wystąpiła w obecności chlorku cynku (Rys. 87b).



Rys. 87. a) Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₆py][NTf₂] oraz 1 %mol katalizatora: YCl₃, YbCl₃, MgCl₂, ZnCl₂ względem dienofila, w temperaturze 25°C; b) Stereoselektywność *endo:egzo*

Wnioski z badań cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem.

Układy katalityczne złożone z cieczy jonowej [C₆py][NTf₂] oraz trifluorometanosulfonianów itru lub iterbu oraz chlorków: itru, iterbu, cynku wykazują najwyższą i podobną aktywność w cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem. Konwersja ketonu osiąga 94-96% po czasie reakcji 30 minut, przy ilości katalizatora 1 %mol względem ketonu. Wyższą stereoselektywność *endo* zapewniają układy katalityczne zawierające chlorki.

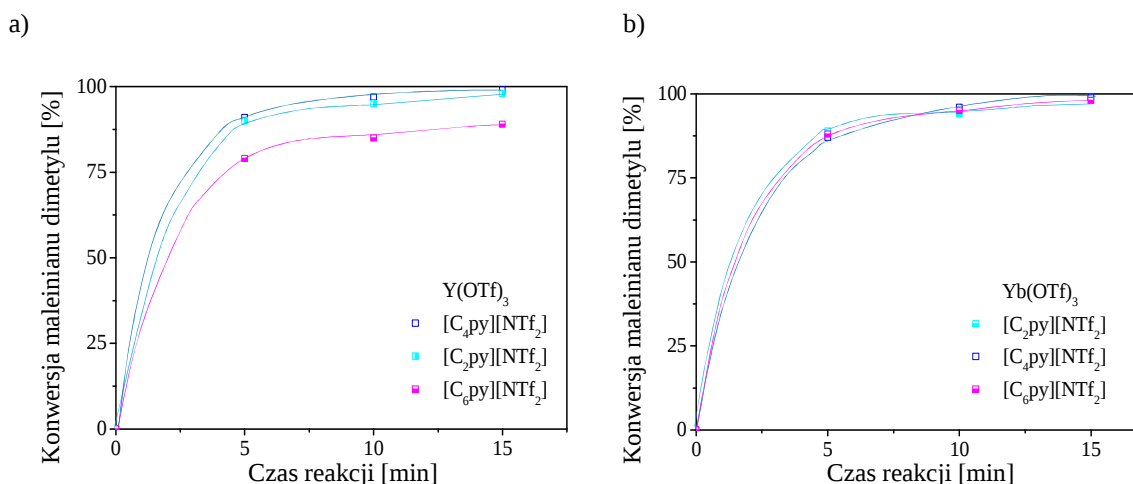
11.2. Porównanie aktywności innych układów katalitycznych w reakcji Dielsa-Aldera

11.2.1. Cykloaddycja maleinianu dimetylu z cyklopentadienem

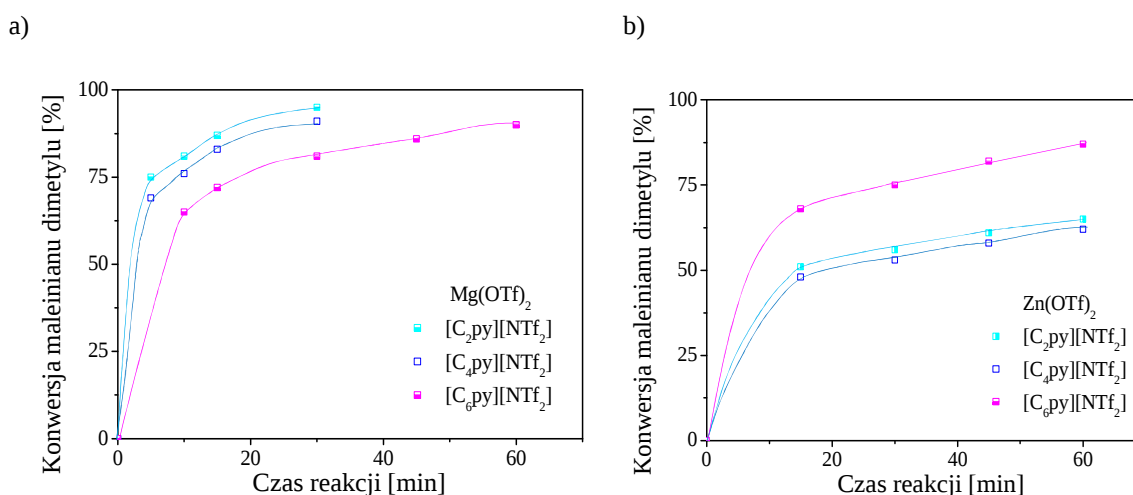
Z badań wstępnych cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem w środowisku cieczy jonowej [C₆py][NTf₂] wynika, że najkorzystniejszy przebieg cykloaddycji występuje w obecności 1 %mol trifluorometanosulfonianów metali lub 3 %mol chlorków. Do badań reakcji w obecności pozostałych pirydyniowych cieczy jonowych zastosowano te ilości katalizatorów.

Spośród układów katalitycznych złożonych z trifluorometanosulfonianów metali i cieczy jonowych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂] [C₆py][NTf₂] najaktywniejsze okazały się układy zawierające Y(OTf)₃ oraz Yb(OTf)₃. Katalizatory rozpuszczano w 0,25 ml cieczy

jonowej. W tych układach maleinianu dimetylu uzyskiwał konwersję ponad 90% w temperaturze 25°C już po 10 minutach, przy ilości katalizatora 1 %mol w stosunku do maleinianu dimetylu (Rys. 88). Mniej aktywne okazały się wymienione ciecze alkilopirydyniowe w połączeniu z $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ i $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (Rys. 89). Nie uzyskano tak wysokich konwersji, a maksimum występowało po dłuższym czasie reakcji. Dla układów katalitycznych złożonych z tych cieczy i katalizatora: $\text{Y}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ lub $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ stwierdzono ujemną korelację pomiędzy szybkością reakcji a długością łańcucha alkilowego w pierścieniu pirydyniowym kationu.

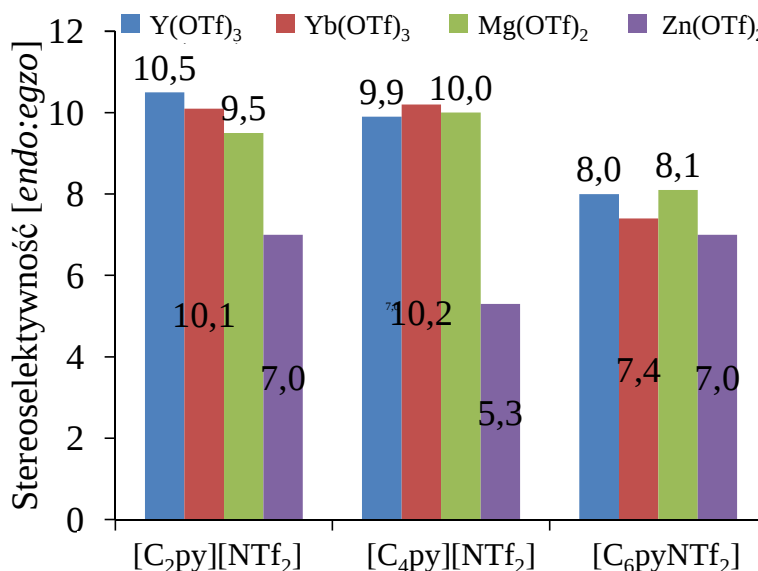


Rys. 88. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych cieczy jonowych: $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz katalizatora a) 1%mol $\text{Y}(\text{OTf})_3$; b) 1%mol $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, w temperaturze 25°C

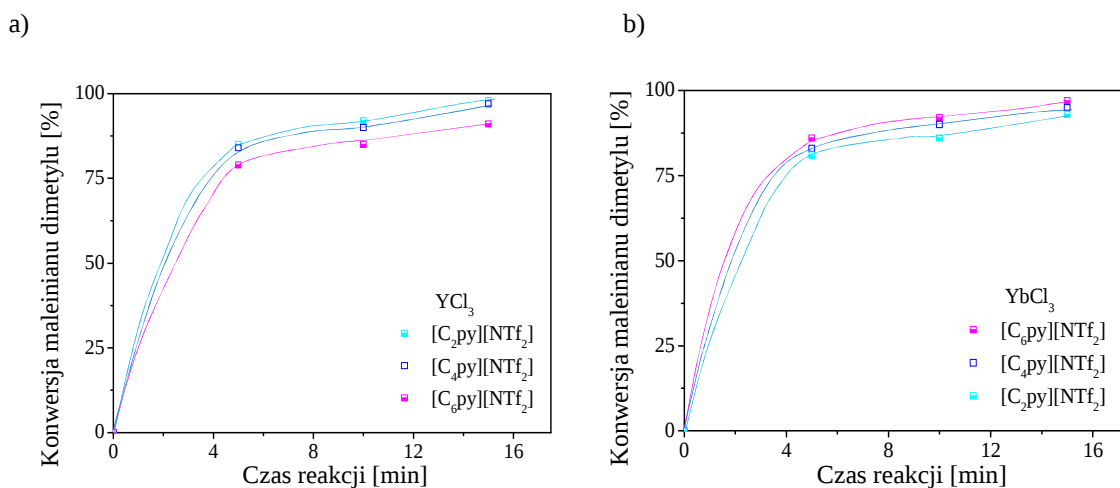


Rys. 89. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych cieczy jonowych: $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz katalizatora a) 1 %mol $\text{Mg}(\text{OTf})_2$; b) 1 %mol $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, w temperaturze 25°C

Analiza stereoselektywności wskazuje na wysokie stosunki *endo:egzo* dla danego katalizatora i ich wzrost wraz ze skracaniem długości łańcucha alkilowego w kationie pirydyniowym (Rys. 90).



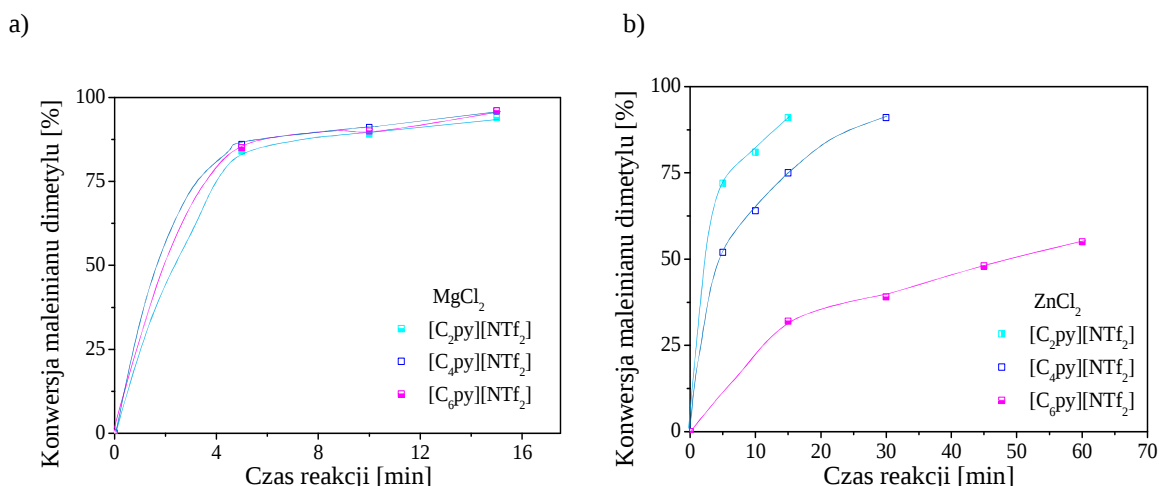
Rys. 90. Stereoselektywność reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] oraz 1 %mol katalizatora: Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂, w temperaturze 25°C



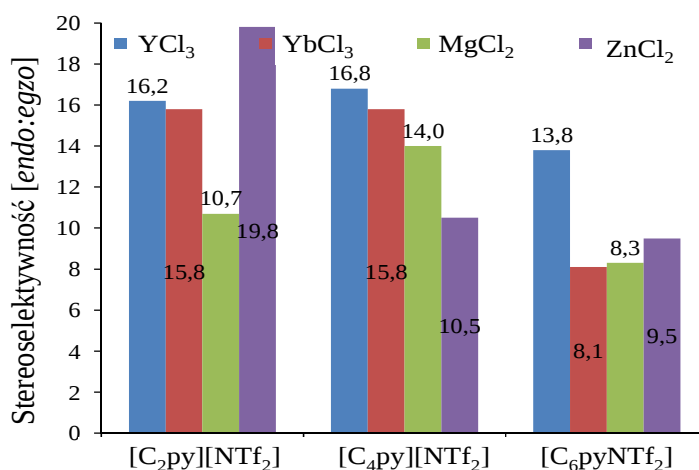
Rys. 91. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] oraz 3 %mol katalizatora: a) YCl₃; b) YbCl₃, w temperaturze 25°C

Układy katalityczne utworzone z chlorków metali i alkilopirydyniowych cieczy jonowych o zmiennej długości łańcucha alkilowego także wykazują aktywność w cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem (Rys. 91). Podobnie jak

w przypadku trifluorometanosulfonianów itru i iterbu większy wzrost szybkości reakcji stwierdzono w obecności ich odpowiedników chlorkowych. Trójwartościowe metale, posiadając większe promienie jonowe wydają się lepiej katalizować reakcję. Już po 15 minutach uzyskano konwersję maleinianu dimetylu ponad 90%, niezależnie od rodzaju cieczy i przy ilości chlorku itru lub iterbu 3 %mol względem dienofila (Rys. 91).



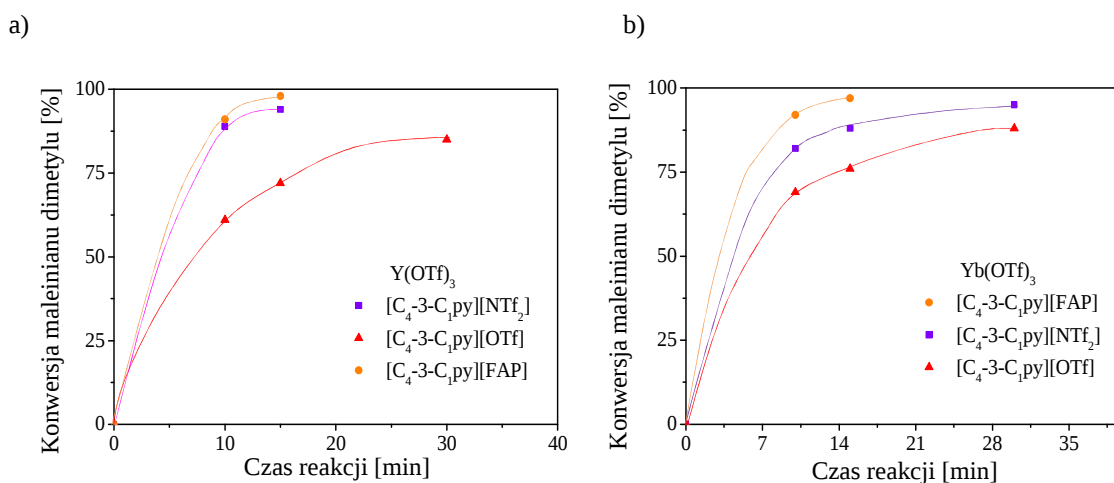
Rys. 92. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] oraz 3 %mol katalizatora: a) MgCl₂; b) ZnCl₂, w temperaturze 25°C



Rys. 93. Stereoselektywność reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] oraz 3 %mol katalizatora: YCl₃, YbCl₃, MgCl₂, ZnCl₂

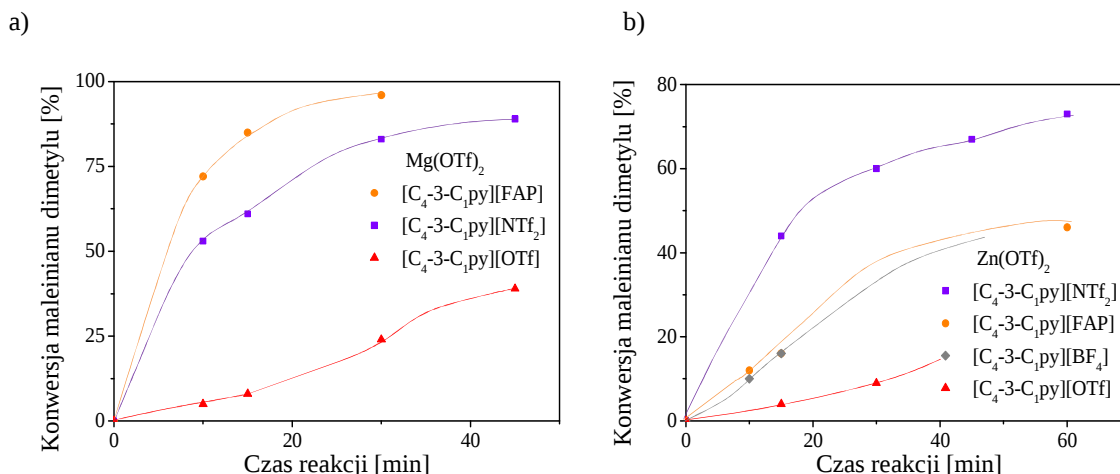
Układ katalityczny z MgCl₂ wykazywał równie wysoką aktywność (Rys. 92a), w przeciwieństwie do układu z chlorkiem cynku (Rys. 92b). Jednak to w obecności tego katalizatora rozpuszczonego w cieczy jonowej [C₂py][NTf₂], uzyskano najwyższą stereoselektywność. Stosunek ilościowy *endo:egzo*=19,8 (Rys. 93). Wszystkie katalizatory

znacznie zwiększały stereoselektywność *endo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu w porównaniu do reakcji prowadzonych w cieczy jonowej bez katalizatora.



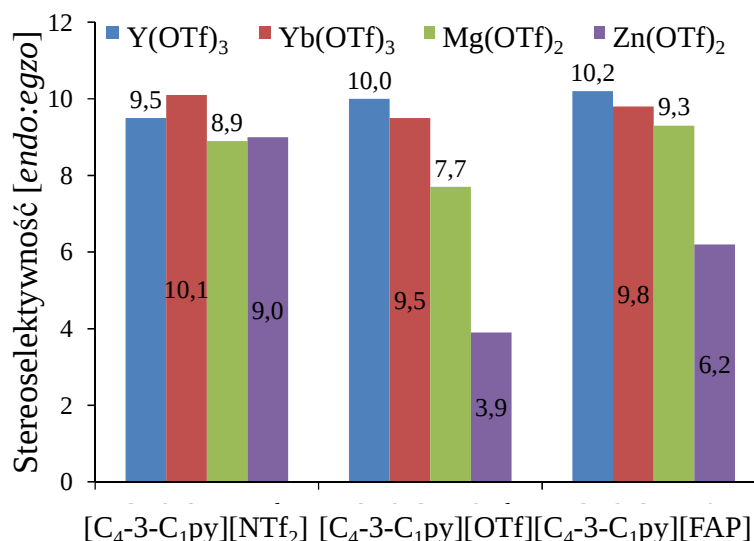
Rys. 94. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][FAP] oraz 1 %mol katalizatora a) Y(OTf)₃; b) Yb(OTf)₃, w temperaturze 25°C

W układach katalitycznych złożonych z cieczy jonowych o różnych anionach ([FAP], [OTf], [BF₄], [NTf₂]) w połączeniu z kationem N-butylo-3-metylopyrydyniowym i rozpatrywanych kwasów Lewisa zawsze występują większe różnice w szybkości reakcji i przebiegu konwersji maleinianu dimetylu w porównaniu z przebiegami w bis(trifluorometylosulfonylo)imidkach o zmiennej długości łańcucha alkilowego (C₂, C₄, C₆py) i identycznymi jak poprzednio kwasami Lewisa. W rozpatrywanej tu grupie cieczy jonowych w połączeniu z katalizatorami typu trifluorometanosulfonianów metali reakcja maleinianu dimetylu z cyklopentadienem zachodziła najszybciej w cieczy jonowej [C₄-3-C₁py][FAP]. W przypadku katalizatorów Y(OTf)₃ i Yb(OTf)₃ konwersja dienofila po 15 minutach wynosiła odpowiednio 98 i 97% (Rys. 94). W obecności Mg(OTf)₂ i Zn(OTf)₂ reakcje zachodziły znacznie wolniej (Rys. 95). Konwersję ponad 90% uzyskiwano po 30 minutach. W obecności cieczy jonowej [C₄-3-C₁py][NTf₂] reakcje przebiegały wolniej, przy czym wzrastała różnica w efektywności pomiędzy Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃ i Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂, mierzona konwersją maleinianu dimetylu. Jedynie układ katalityczny z Y(OTf)₃ w tej cieczy pozwalał uzyskać konwersję 95% po 15 minutach. Najwolniej przebiegała cykloaddycja w cieczy z anionem trifluorometanosulfonianowym [C₄-3-C₁py][OTf]. W obecności cieczy z anionem [BF₄] nie uzyskano pochodnej norbornenu, ponieważ zachodziła polimeryzacja cyklopentadienu.

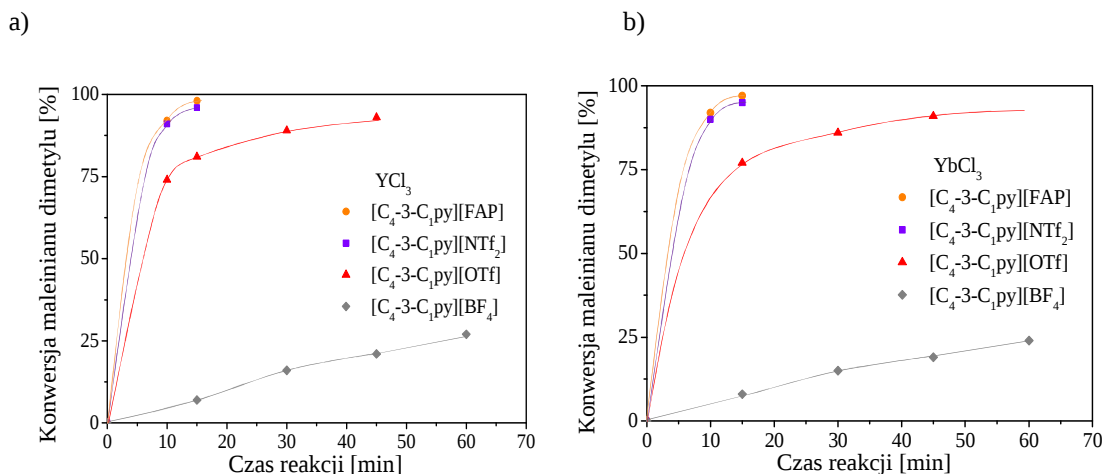


Rys. 95. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄] oraz [C₄-3-C₁py][FAP] oraz 1 %mol katalizatora a) Mg(OTf)₂; b) Zn(OTf)₂, w temperaturze 25°C

Najwyższą stereoselektywność uzyskano w układach katalitycznych złożonych z cieczy N-butylo-3-metylopirydyniowej z dowolnym anionem i trifluorometanosulfonianem itru i iterbu (Rys. 96). Przy czym im niższa jest lepkość dynamiczna cieczy jonowej, tym wyższy jest stosunek izomeru *endo* do *egzo*.

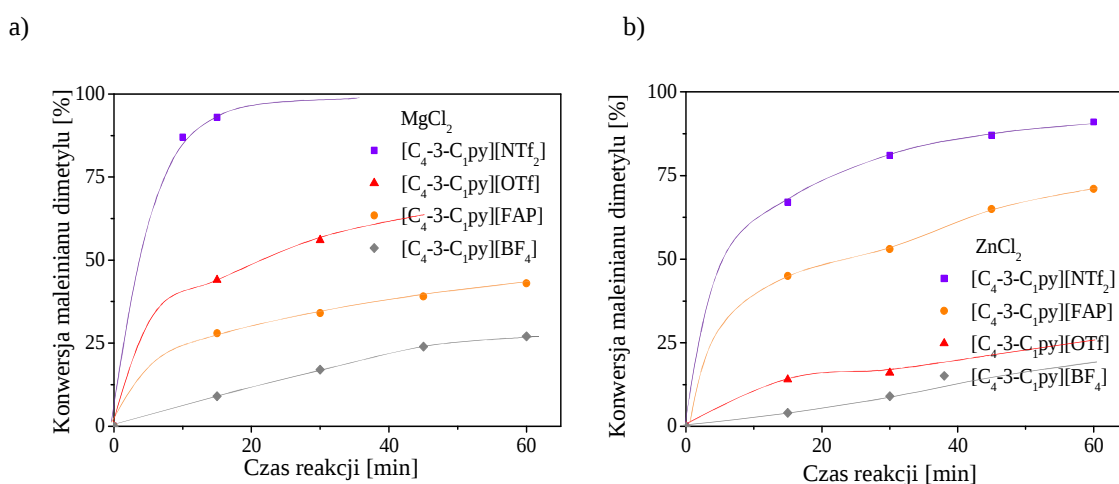


Rys. 96. Stereoselektywność reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: 1 %mol katalizatora: Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂ oraz cieczy jonowych: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], w temperaturze 25°C



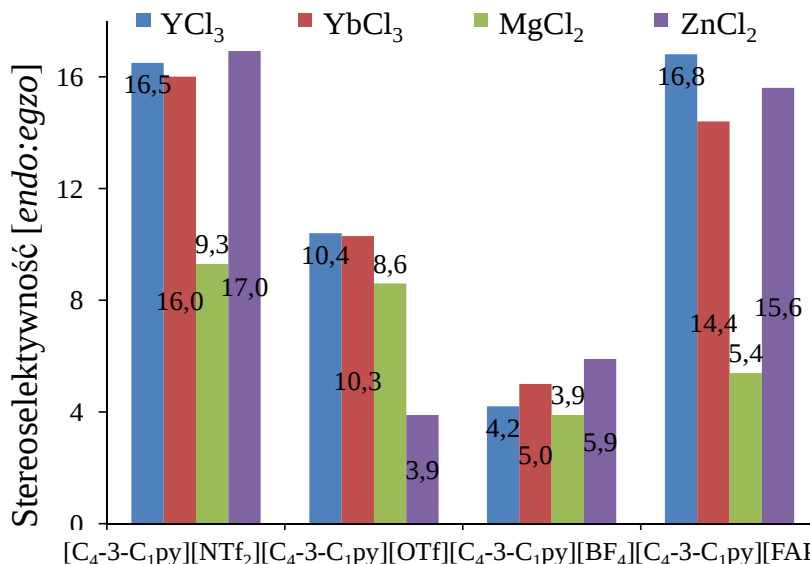
Rys. 97. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$, $[C_4-3-C_1py][BF_4]$ oraz $[C_4-3-C_1py][FAP]$ oraz 3 %mol katalizatora a) YCl_3 ; b) $YbCl_3$, w temperaturze 25°C

Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem zachodzi najszybciej w układach katalitycznych złożonych z cieczy jonowych o różnych anionach i kationu N-butylo-3-metylopirydyniowego oraz chlorków itru lub iterbu gdy anionem jest $[FAP]$ lub $[NTf_2]$, Rys. 97. Przebiegi konwersji maleinianu dimetylu dla układów katalitycznych złożonych z cieczy jonowych $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[FAP]$, $[OTf]$, $[BF_4]$ i odpowiednio $Y(OTf)_3$, $Yb(OTf)_3$, YCl_3 , $YbCl_3$ są identyczne (Rys. 94, Rys. 97). Dla cieczy z anionem $[FAP]$ lub $[NTf_2]$ i dowolnym z wymienionych katalizatorów konwersja na poziomie 95% występuje już po 15 minutach reakcji. Wolniej przebiega reakcja gdy



Rys. 98. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$, $[C_4-3-C_1py][BF_4]$ oraz $[C_4-3-C_1py][FAP]$ oraz 3 %mol katalizatora a) $MgCl_2$; b) $ZnCl_2$, w temperaturze 25°C

anionem jest [OTf] i [BF₄]. Najwyższe stereoselektywności *endo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu wystąpiły w układach katalitycznych [C₄-3-C₁py][NTf₂] – ZnCl₂ i [C₄-3-C₁py][FAP] – YCl₃ (Rys. 99).



Rys. 99. Stereoselektywność reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienu w układach katalitycznych 3 %mol katalizatora: YCl₃, YbCl₃, MgCl₂, ZnCl₂ oraz ciecz jonowa: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄] oraz [C₄-3-C₁py][FAP]

Wnioski z badań aktywności układów katalitycznych ciecz jonowa – katalizator w reakcji cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem.

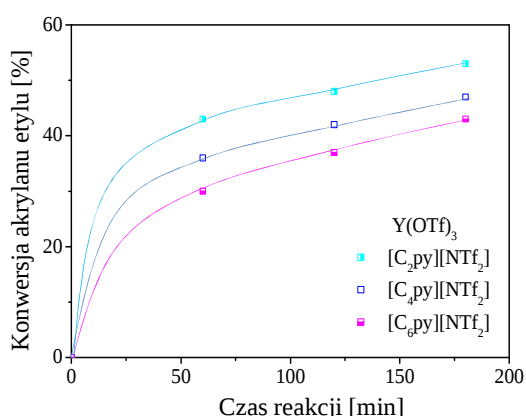
Najaktywniejsze w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu a cyklopentadienem są układy katalityczne złożone z trifluorometanosulfonionów Y, Yb, rozpuszczone w cieczach jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym i kationem alkilopirydyniowym ([C₂py], [C₄py], [C₆py]). Już po 15 minutach od rozpoczęcia reakcji otrzymuje się wysokie ponad 90% konwersje maleinianu dimetylu. Stereoselektywność reakcji uzależniona jest od rodzaju metalu – wchodzącego w skład katalizatora i maleje w szeregu Y>Yb>Mg>Zn. Bardziej aktywny w reakcji cykloaddycji jest katalizator zbudowany z metalu o wyższym promieniu jonowym i większej ilości elektronów walencyjnych. Chlorki itru i iterbu w układach katalitycznych z cieczami jonowymi zawierającymi aniony [NTf₂] oraz [FAP] są równie aktywne jak trifluorometanosulfoniany tych metali. Jednakże aktywność wyrażona stereoselektywnością reakcji była znacznie wyższa w reakcjach, w których stosowano

katalizatory chlorkowe. Nie stwierdzono, aby budowa kationu ($[C_2py]$, $[C_4py]$, $[C_6py]$) cieczy jonowej miała wpływ na przebieg cykloaddycji w układzie katalitycznym trifluorometanosulfonian lub chlorek metalu i ciecz jonowa z anionem $[NTf_2]$. Podczas gdy różnice w budowie anionu w cieczach z kationem N-butylo-3-metylopirydyniowym znacząco wpływają na szybkość konwersji maleinianu dimetylu. Bardziej złożona budowa anionu, a zatem większa możliwość delokalizacji ujemnego ładunku w obrębie anionu, mniejsze oddziaływania między tym anionem a kationem cieczy jonowej sprzyjają wzrostowi szybkości cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem. Dotyczy to zarówno układów katalitycznych jakie tworzą te ciecze z chlorkami jak i trifluorometanosulfonianami. Zatem bardziej złożona budowa anionu cieczy jonowej sprzyja uzyskiwaniu większej aktywności katalizatora.

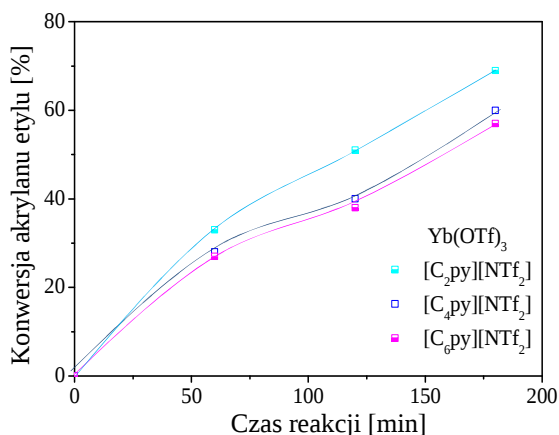
11.2.2. Cykloaddycja akrylanu etylu z cyklopentadienem

W układach katalitycznych złożonych z bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych o różnej długości łańcucha alkilowego i katalizatora $Y(OTf)_3$ reakcja przebiega szybciej niż z $Yb(OTf)_3$ (Rys. 100). Po 180 minutach w układzie $Y(OTf)_3/[C_4py][NTf_2]$ konwersja akrylanu etylu wynosi 36%, podczas gdy w $Yb(OTf)_3/[C_4py][NTf_2]$ 28%. Wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej z anionem $[NTf_2]$ tworzącej układ katalityczny z trifluorometanosulfonianem Y,

a)

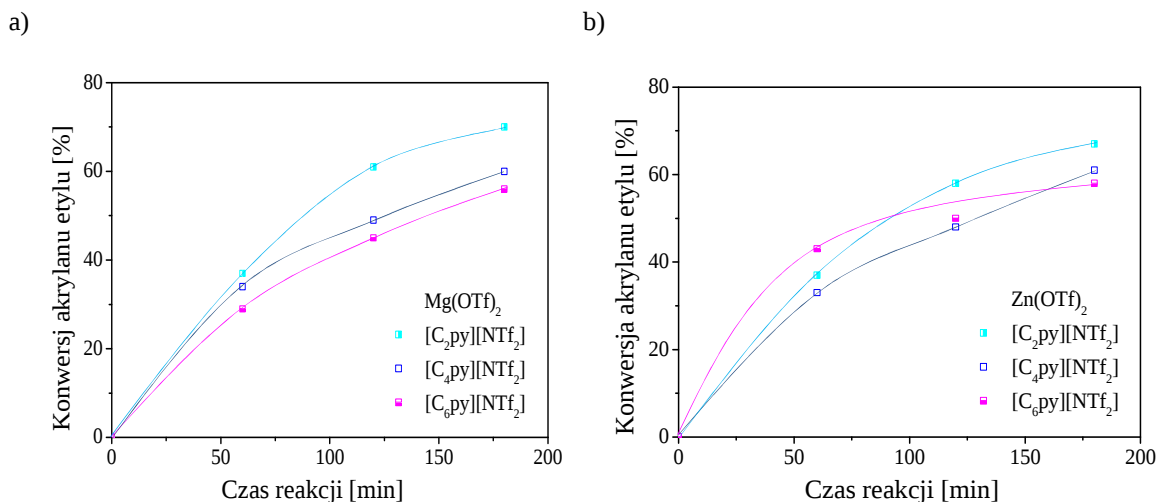


b)

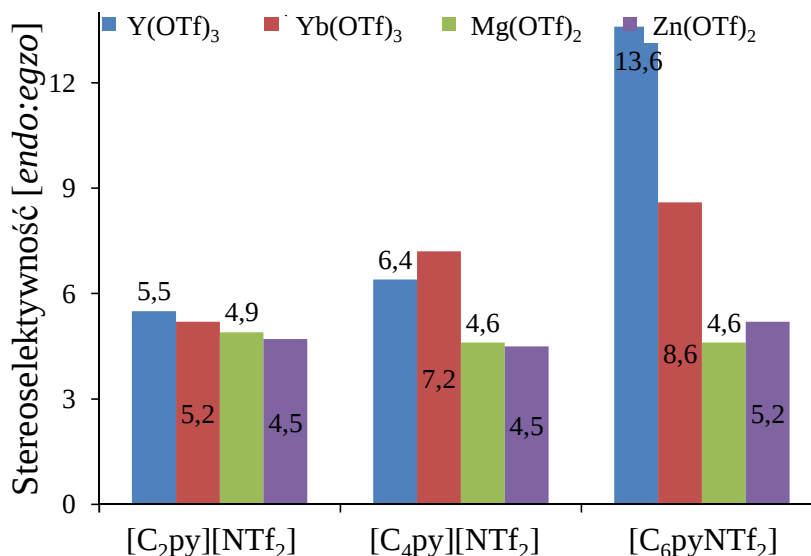


Rys. 100. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$, $[C_6py][NTf_2]$ oraz 1 %mol katalizatora a) $Y(OTf)_3$; b) $Yb(OTf)_3$, w temperaturze 25°C

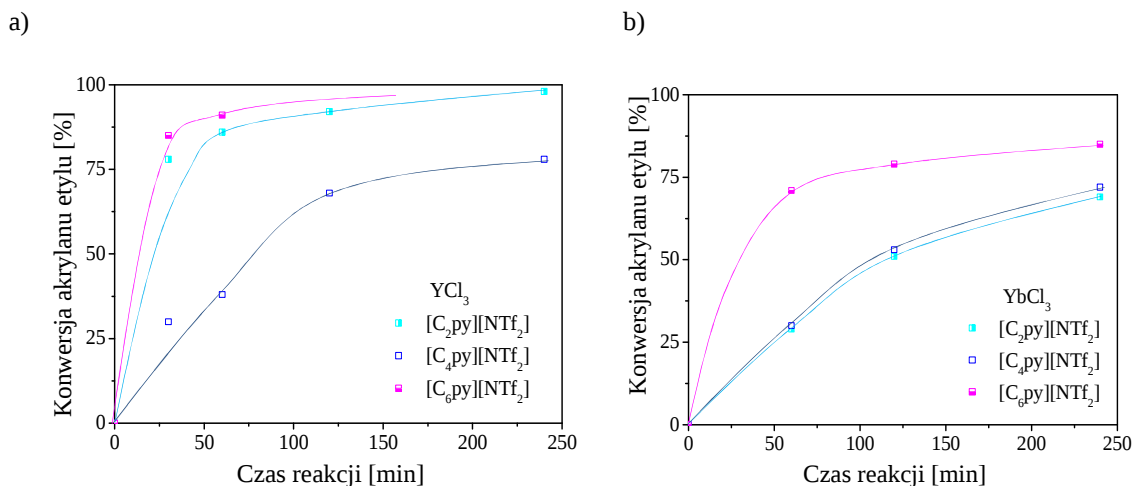
Yb, Mg, Zn obniża konwersję akrylanu etylu (Rys. 100, Rys. 101). Odwrotna zależność występuje w przypadku stereoselektywności. Wyższe stosunki izomerów *endo:egzo* wystąpiły w układach katalitycznych z cieczą jonową o dłuższym łańcuchu alkilowym w pierścieniu pirydyniowym (Rys. 102).



Rys. 101. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] oraz 1 %mol katalizatora a) Mg(OTf)₂; b) Zn(OTf)₂, w temperaturze 25°C

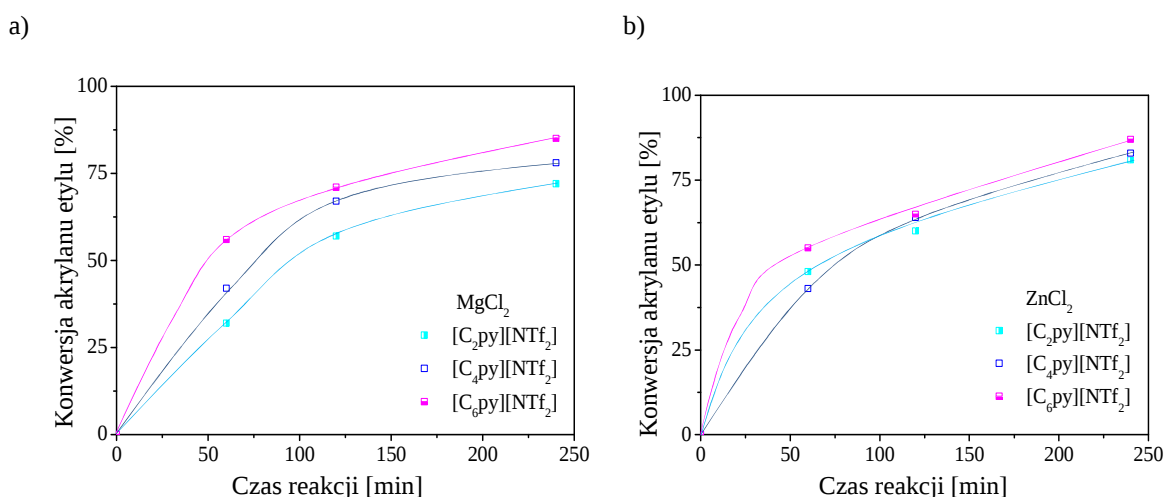


Rys. 102. Stereoselektywność reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] oraz 1 %mol katalizatora: Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂



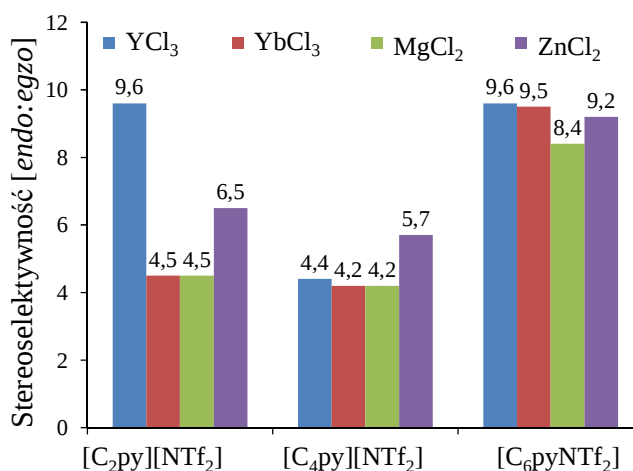
Rys. 103. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$, $[C_6py][NTf_2]$ oraz 3 %mol katalizatora a) YCl_3 ; b) $YbCl_3$, w temperaturze $25^\circ C$

W układach katalitycznych złożonych z bis(trifluorometylosulfonyl)imidków alkilopirydyniowych o różnej długości łańcucha alkilowego i chlorków metali (Rys. 103) zależność pomiędzy budową cieczy jonowej a szybkością przebiegającej w układzie reakcji jest odwrotna do zaobserwowanej dla trifluorometanosulfonianów. W przypadku katalizatorów chlorkowych zwiększeniu szybkości cykloaddycji sprzyja środowisko złożone z cieczy jonowej o większej lepkości dynamicznej, mniejszej gęstości i niższym napięciu powierzchniowym, czyli cieczy o dłuższym łańcuchu alkilowym w kationie. Szczególnie wysoką aktywność wykazuje tu chlorek itru.



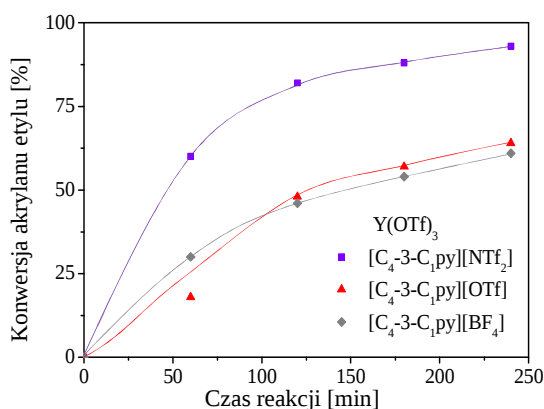
Rys. 104. Zależność konwersji akrylanu etylu od czasu reakcji podczas jego cykloaddycji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$, $[C_6py][NTf_2]$ oraz 3 %mol katalizatora a) $MgCl_2$; b) $ZnCl_2$, w temperaturze $25^\circ C$

Chlorki itru i iterbu są bardziej aktywne od chlorków magnezu i cynku (Rys. 103, Rys. 104). Różnice w szybkości reakcji pomiędzy układami katalitycznymi MgCl_2 i ZnCl_2 są stosunkowo niewielkie. Katalizatory złożone z metali trójwartościowych o wyższych promieniach jonowych (Y i Yb) wykazują większą aktywność katalityczną. Większej szybkości reakcji w obecności układu katalitycznego $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2] - \text{YCl}_3$ towarzyszy wysoka stereoselektywność reakcji (Rys. 105). Podobna stereoselektywność występuje w cieczy $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ i dla każdego z katalizatorów.

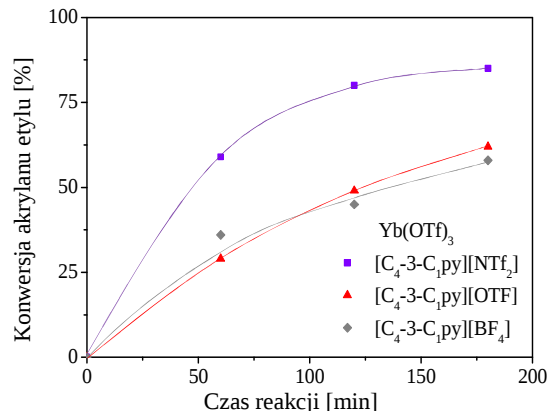


Rys. 105. Stereoselektywność reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa: $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$ oraz 3 %mol katalizatora: YCl_3 , YbCl_3 , MgCl_2 , ZnCl_2

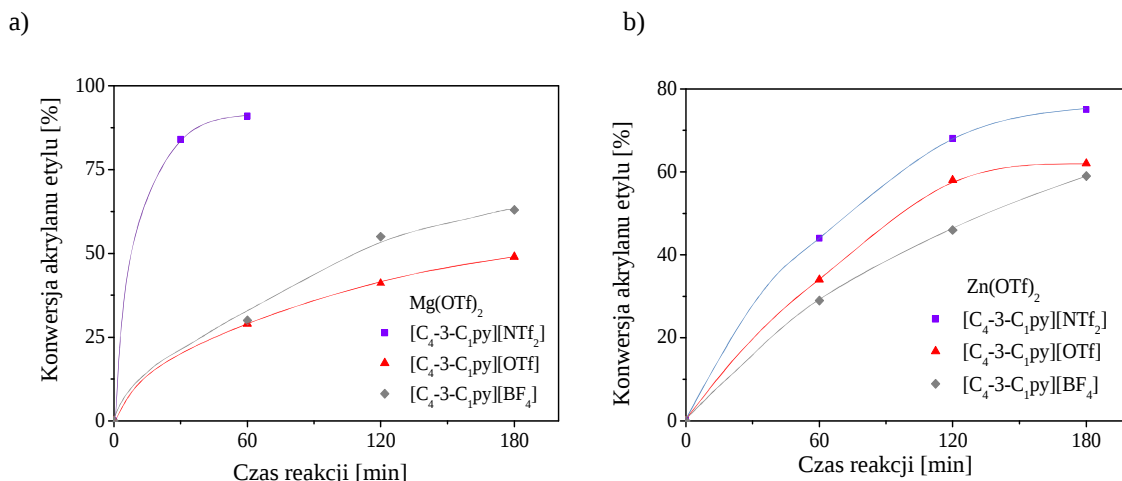
a)



b)

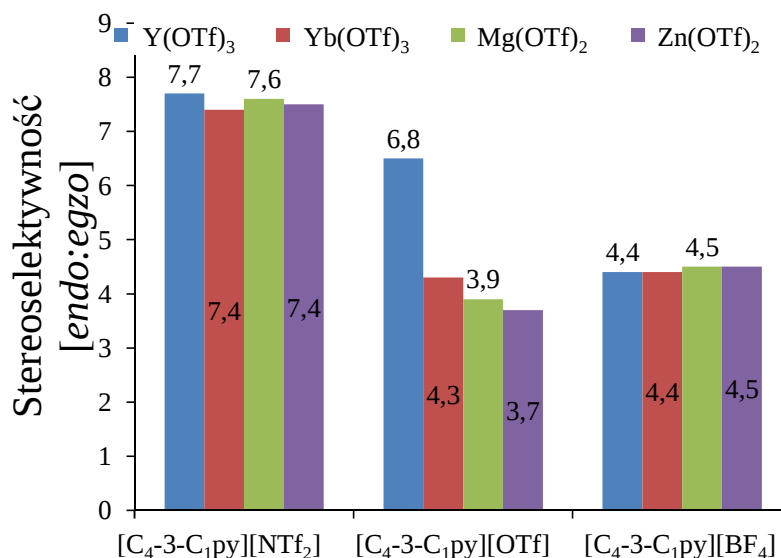


Rys. 106. Zależność konwersji akrylanu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{BF}_4]$ oraz 1 %mol katalizatora a) $\text{Y}(\text{OTf})_3$; b) $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, w temperaturze 25°C



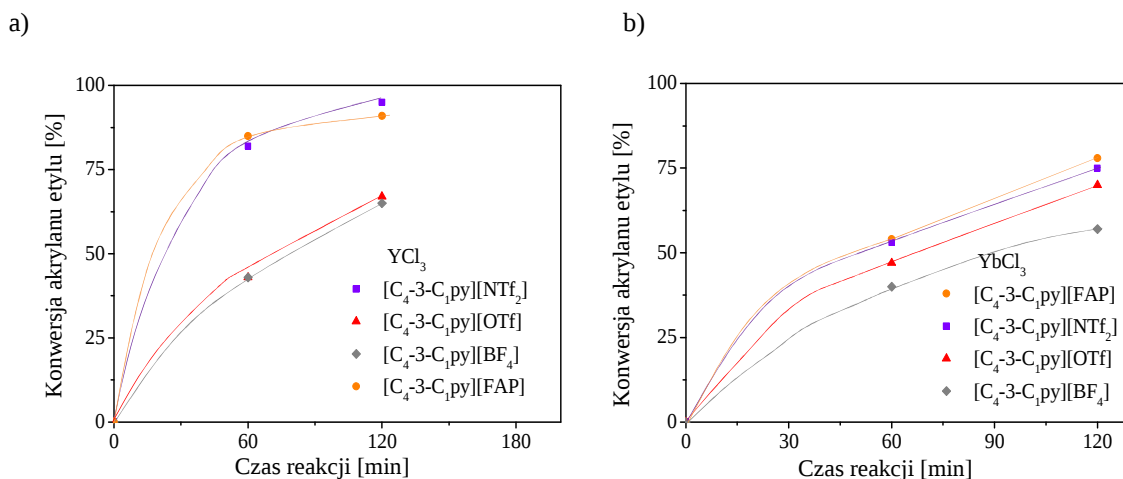
Rys. 107. Zależność konwersji akrylanu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄] oraz 1 %mol katalizatora a) Mg(OTf)₂; b) Zn(OTf)₂, w temperaturze 25°C

Wśród rozpatrywanych cieczy jonowych z różnymi anionami ([NTf₂], [OTf], [BF₄]) z kationem N-butylo-3-metylopyridyniowym wysoką aktywność wykazywał układ katalityczny z anionem bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowym i katalizatorami: Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Mg(OTf)₂ (Rys. 106, Rys. 107a). Znacznie niższa konwersja akrylanu etylu wystąpiła w obecności katalizatora Zn(OTf)₂ i każdej z wymienionych cieczy jonowych (Rys. 107b). Ciecze jonowe z anionami [OTf] i [BF₄] i dowolnym



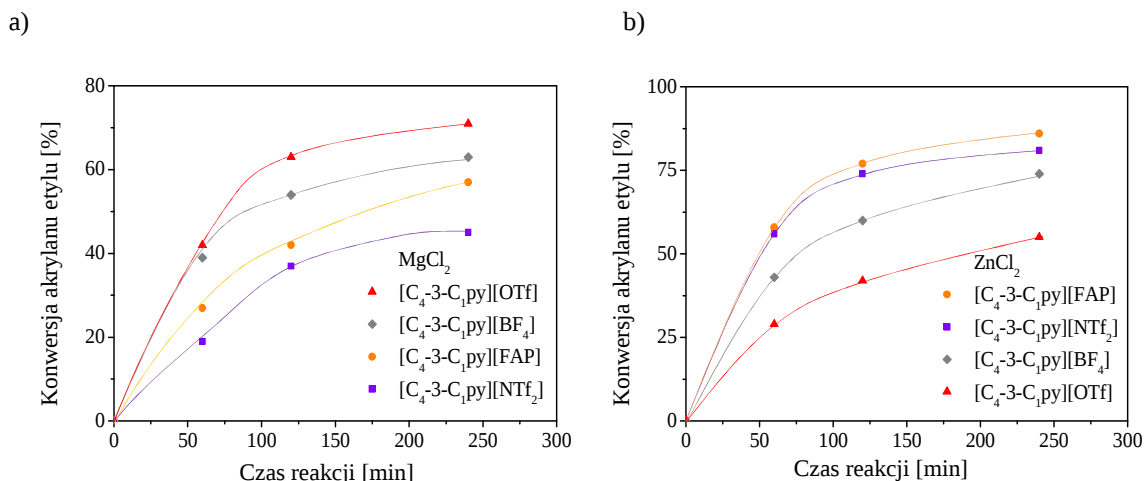
Rys. 108. Stereoselektywność reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: ciecz jonowa: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄] oraz 1 %mol katalizatora: Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂

z wymienionych katalizatorów trifluorometanosulfonianowych wykazywały znacznie niższą aktywność. Ciecz jonowa z anionem $[\text{NTf}_2]$ ma najmniejszą lepkość. Jej anion jest rozbudowany, co powoduje większą delokalizację ładunku ujemnego w obrębie anionu i mniejszą koordynację z kationem. Takie warunki sprzyjają uzyskiwaniu wyższego przereagowania akrylanu etylu, wyższym stereoselektywnościom izomeru *endo*-2-etoksykarbonylo-5-norbornenu (Rys. 108).

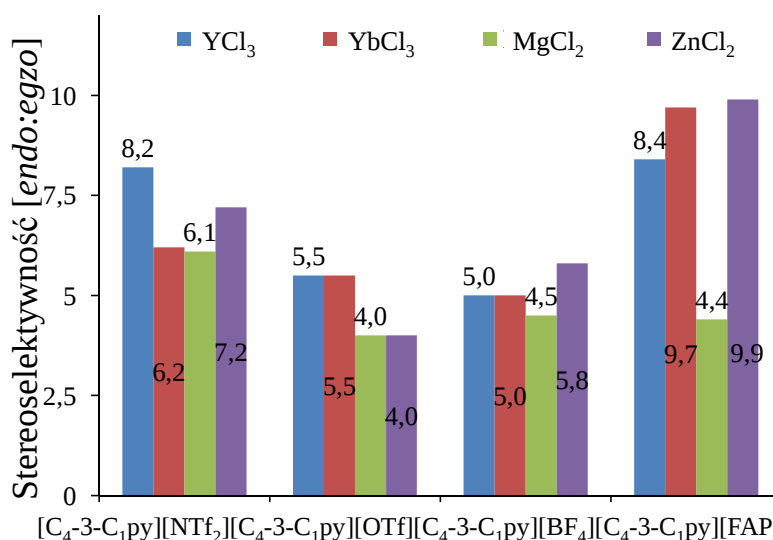


Rys. 109. Zależność konwersji akrylanu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych cieczy jonowej: $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{BF}_4]$ oraz $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{FAP}]$ oraz 3 %mol katalizatora a) YCl_3 ; b) YbCl_3 , w temperaturze 25°C

Wysoka konwersja akrylanu etylu wystąpiła również w podobnych układach katalitycznych po zastąpieniu trifluorometanosulfonianu itru przez chlorek itru. Jednak chlorek stosowano w trzykrotnie większej ilości względem dienofila. Przy tym niemal identyczną aktywność w układzie katalitycznym wykazywał tris(petnafluoroetylo)trifluorofosforan (Rys. 109). Zastąpienie chlorku itru chlorkiem: Yb, Mg lub Zn w układzie z cieczą jonową ($[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{OTf}]$, $[\text{BF}_4]$, $[\text{FAP}]$) niemal zawsze prowadziło do niższych konwersji akrylanu etylu. (Rys. 109, Rys. 110). Aktywność katalizatorów chlorkowych wzrasta w wyżej wymienionych cieczach jonowych w sposób następujący: $[\text{BF}_4] < [\text{OTf}] < [\text{NTf}_2] \leq [\text{FAP}]$. Aniony cieczy jonowych o bardziej rozbudowanej strukturze mają bardziej zdelokalizowany ładunek ujemny, co zapewnia wyższą konwersję dienofila. Niższa lepkość cieczy jonowych $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{BF}_4]$ oraz $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{FAP}]$ sprzyja uzyskiwaniu wyższych stereoselektywności *endo*-2-etoksy-5-norbornenu (Rys. 111).



Rys. 110. Zależność konwersji akrylanu od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych cieczy jonowej: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄] oraz [C₄-3-C₁py][FAP] oraz 3 %mol katalizatora a) MgCl₂; b) ZnCl₂, w temperaturze 25°C



Rys. 111. Stereoselektywność reakcji akrylanu etylu z cyklopentadienem w układach katalitycznych: cieczy jonowej: [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄], [C₄-3-C₁py][FAP] oraz 3 %mol katalizatora: YCl₃, YbCl₃, MgCl₂, ZnCl₂

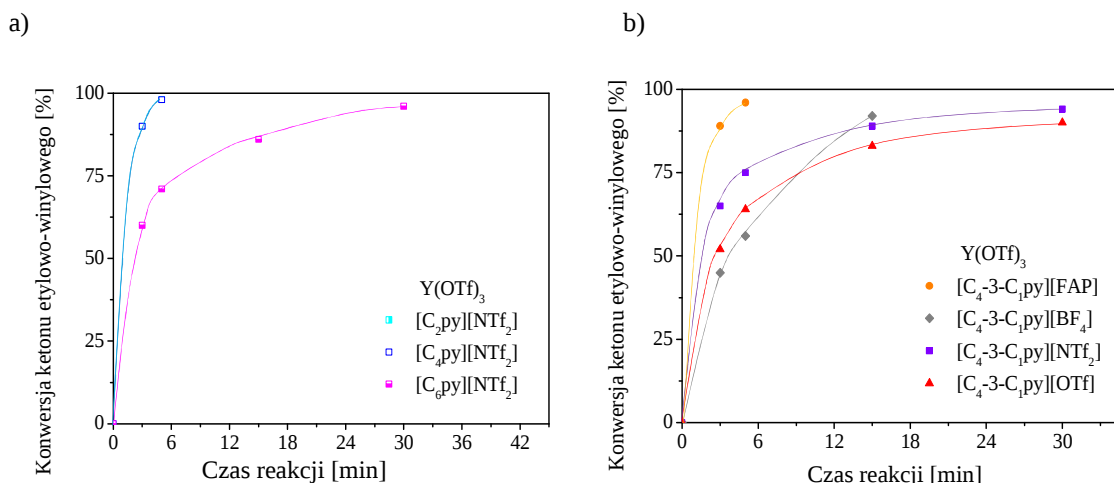
Wnioski z badań aktywności układów katalitycznych cieczy jonowej – katalizator w reakcji cykloaddycji akrylanu etylu z cyklopentadienem.

W układach katalitycznych złożonych z trifluorometanosulfonianów metali i bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych o różnej długości łańcucha uzyskuje się większe szybkości reakcji i wyższe konwersje akrylanu etylu w przypadku

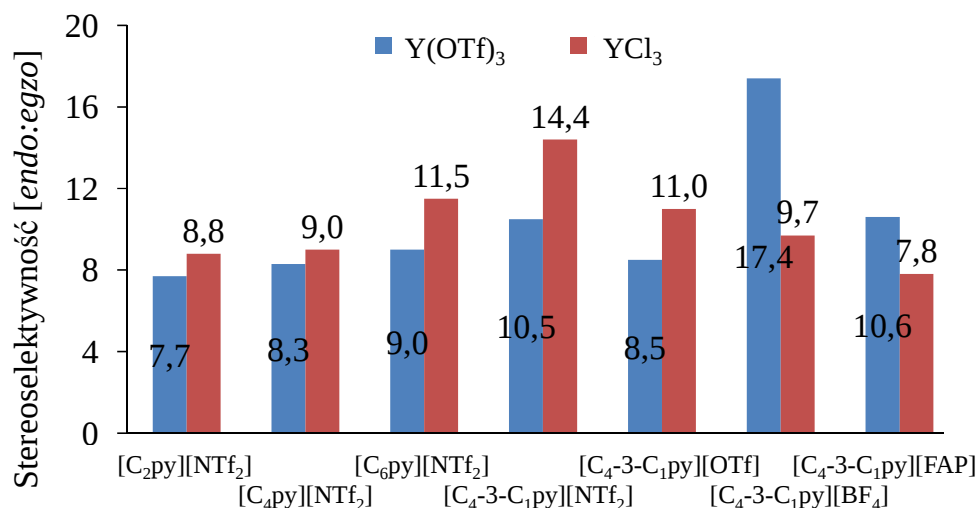
krótszych łańcuchów alkilowych w pierścieniu pirydyniowym kationu. W przypadku chlorków jest odwrotnie. Korelacja między długością łańcucha alkilowego a szybkością cykloaddycji akrylanu etylu z cyklopentadienem jest dodatnia. Większy udział izomeru *endo* w mieszaninie poreakcyjnej występuje w układach katalitycznych złożonych z chlorków. Reakcja cykloaddycji przebiega z większą szybkością w środowisku cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym.

11.2.3. Cykloaddycja ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem

Wśród badanych dienofili keton etylowo-winyłowy wykazuje najwyższą aktywność w reakcji cykloaddycji z cyklopentadienem. W przypadku tego dienofila badano jedynie wpływ układów katalitycznych złożonych z cieczy jonowych o zmiennej długości łańcucha alkilowego oraz cieczy N-butylo-3-metylopirydyniowych z różnymi anionami w połączeniu z trifluorometanosulfonianem lub chlorkiem itru. Spośród bis(trifluorometylosulfonylo)imidków najwyższą aktywność we współdziałaniu z 1 %mol $Y(OTf)_3$ wykazywały $[C_2py][NTf_2]$ oraz $[C_4py][NTf_2]$. Po 5 minutach od rozpoczęcia reakcji uzyskiwano konwersję ketonu etylowo-winyłowego 98% (Rys. 112). Identyčną aktywność wykazywał układ katalityczny – tris(pentafluoro)trifluorofosforan N-butylo-3-metylopirydyniowy z 1 %mol $Y(OTf)_3$ (Rys. 112).



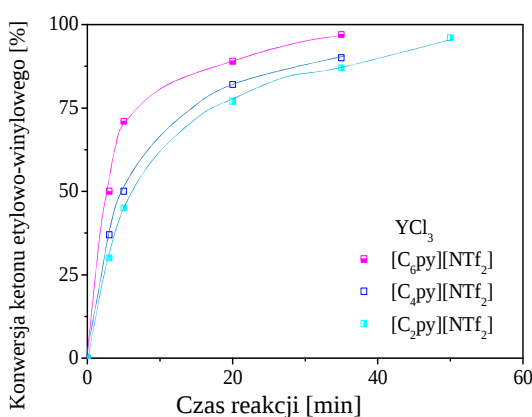
Rys. 112. Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznym ciecz jonowa: a) $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$, $[C_6py][NTf_2]$ b) $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$, $[C_4-3-C_1py][BF_4]$, $[C_4-3-C_1py][FAP]$ oraz 1%mol katalizatora $Y(OTf)_3$ względem dienofila w temperaturze 25°C



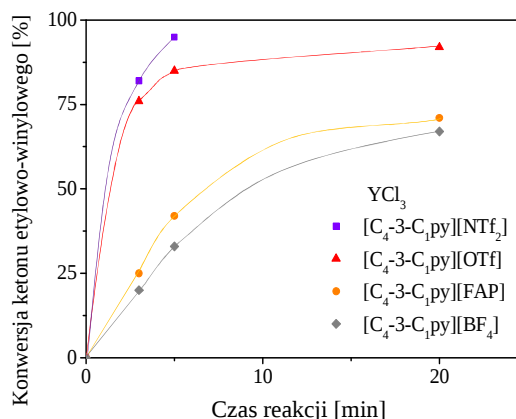
Rys. 113. Stereoselektywność reakcji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem w układach katalitycznych – katalizator: 1 %mol Y(OTf)₃ lub 3 %mol YCl₃ oraz cieczy jonowych: [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄] oraz [C₄-3-C₁py][FAP]

Wymienione ciecze mają najniższe współczynniki lepkości dynamicznej, niskie napięcie powierzchniowe i nadmiarową entropię powierzchniową. Te parametry wpływają na zwiększenie szybkości cykloaddycji. W układach katalitycznych z Y(OTf)₃ wysoką stereoselektywność *endo*-2-propanoilo-5-norbornenu uzyskano w cieczach jonowych w [C₄-3-C₁py][BF₄] 17,4; [C₄-3-C₁py][FAP] 10,6; [C₄-3-C₁py][NTf₂] 10,4 (Rys. 113).

a)



b)



Rys. 114. Zależność konwersji ketonu etylowo-winyłowego od czasu w reakcji z cyklopentadienem w układach katalitycznych ciecz jonowa: a) [C₂py][NTf₂], [C₄py][NTf₂], [C₆py][NTf₂] b) [C₄-3-C₁py][NTf₂], [C₄-3-C₁py][OTf], [C₄-3-C₁py][BF₄], [C₄-3-C₁py][FAP] oraz 1%mol katalizatora YCl₃ względem dienofila w temperaturze 25°C



W układach katalitycznych z chlorkiem itru reakcja przebiega najszybciej w zestawieniu z cieczą $[C_4\text{-}3\text{-}C_1py][NTf_2]$ (Rys. 114). Układ dorównywał aktywnością najaktywniejszym układom z trifluorometanosulfonianem itru – $Y(OTf)_3$ i $[C_4\text{-}3\text{-}C_1py][NTf_2]$, $Y(OTf)_3$ i $[C_4py][NTf_2]$ oraz $Y(OTf)_3$ i $[C_2py][NTf_2]$. Po 5 minutach otrzymywano produkt z konwersją dienofila 95%. Także dla układu katalitycznego $Y(OTf)_3$ $[C_4\text{-}3\text{-}C_1py][NTf_2]$ stosunek izomeru *endo*: *egzo*-2-propanoilo-5-norbornenu był najwyższy i wynosił 14,4 (Rys. 113).

Wnioski z badań aktywności układów katalitycznych ciecz jonowa – katalizator w reakcji cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem.

Układy katalityczne złożone z cieczy jonowych z anionami bardziej rozbudowanymi, o ładunkach lepiej zdelokalizowanych w obrębie anionu tworzą bardziej aktywne układy katalityczne, zarówno z chlorkiem jak i trifluorometanosulfonianem itru. Aniony tych cieczy jonowych nie konkurują o miejsce aktywne w obrębie katalizatora. Wyższe stereoselektywności otrzymano w układach złożonych z chlorku itru. Wyjątkami są układy katalityczne cieczy z anionami $[FAP]$ oraz $[BF_4]$, w których wyższy stosunek izomerów *endo*:*egzo* uzyskano stosując trifluorometanosulfonian itru. Wyjątkowo aktywne w reakcji cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem okazały się układy katalityczne $[C_4\text{-}3\text{-}C_1py][OTf]/YCl_3$ oraz $[C_4\text{-}3\text{-}C_1py][NTf_2]/YCl_3$. Należałoby sprawdzić ich stabilność w warunkach recyklinu.

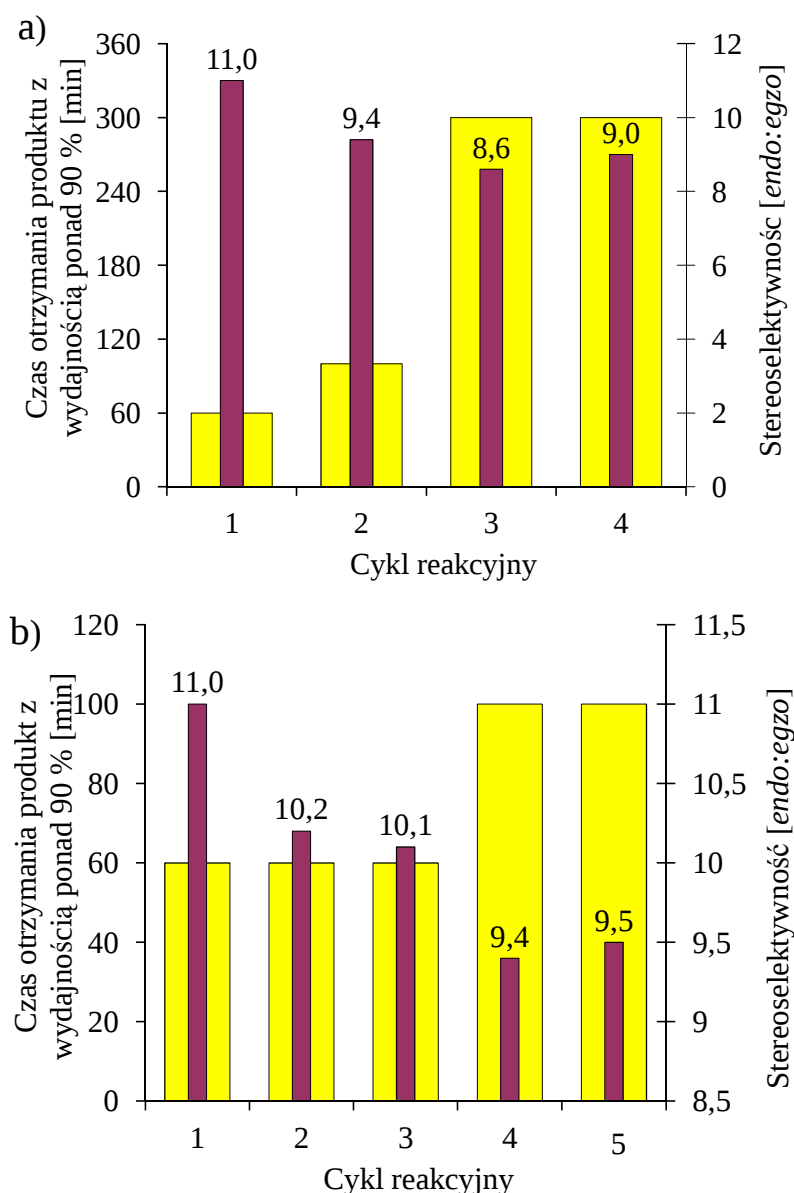
12. Stabilność układów katalitycznych ciecz jonowa – katalizator

W procesach katalitycznych niezwykle istotnym zagadnieniem jest zapewnienie recyrkulacji katalizatora. W rozpatrywanych reakcjach otrzymywania pochodnych norbornenu można to zrealizować poprzez recyrkulację układu katalitycznego ciecz jonowa – katalizator. W ten sposób ciecz jonowa staje się immobilizatorem katalizatora.

12.1. Wydzielanie *egzo+endo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu z układów katalitycznych metodą destylacji i ekstrakcji

Rozpatrzono możliwości wydzielania produktów i recyrkulacji układów katalitycznych $[C_4\text{-}4\text{-}C_1py][NTf_2]/Mg(OTf)_2$ i $[C_4\text{-}4\text{-}C_1py][NTf_2]/LiOTf$, stosowanych w cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem. Wydzielanie prowadzono

metodą ekstrakcji produktu reakcji oraz metodą destylacji. W pierwszym wypadku układ katalityczny z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym pozostawał w jako dolna faza (po oddzieleniu fazy ekstrahenta), w drugim tworzył ciecz wyczerpaną (pozostawał w niedogonie destylacyjnym). Wybór cieczy wynikał z jego obojętnego charakteru kwasowo-zasadowego i małej zdolności koordynacyjnej anionu. Oddziaływania pomiędzy anionem $[\text{NTf}_2]$ a kationem są słabe. Powoduje to stosunkowo niską temperaturę topnienia cieczy ($<25^\circ\text{C}$) i małą lepkość dynamiczną ($55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).



Rys. 115. Recykling układu katalitycznego a) $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]/1 \text{ \%mol Mg}(\text{OTf})_2$, produkt wydzielany metodą ekstrakcji (cykloheksan – eter dibutyłowy 1:3 (v/v) – S-I; b) $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]/1 \text{ \%mol Mg}(\text{OTf})_2$, produkt wydzielany metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem – S-II

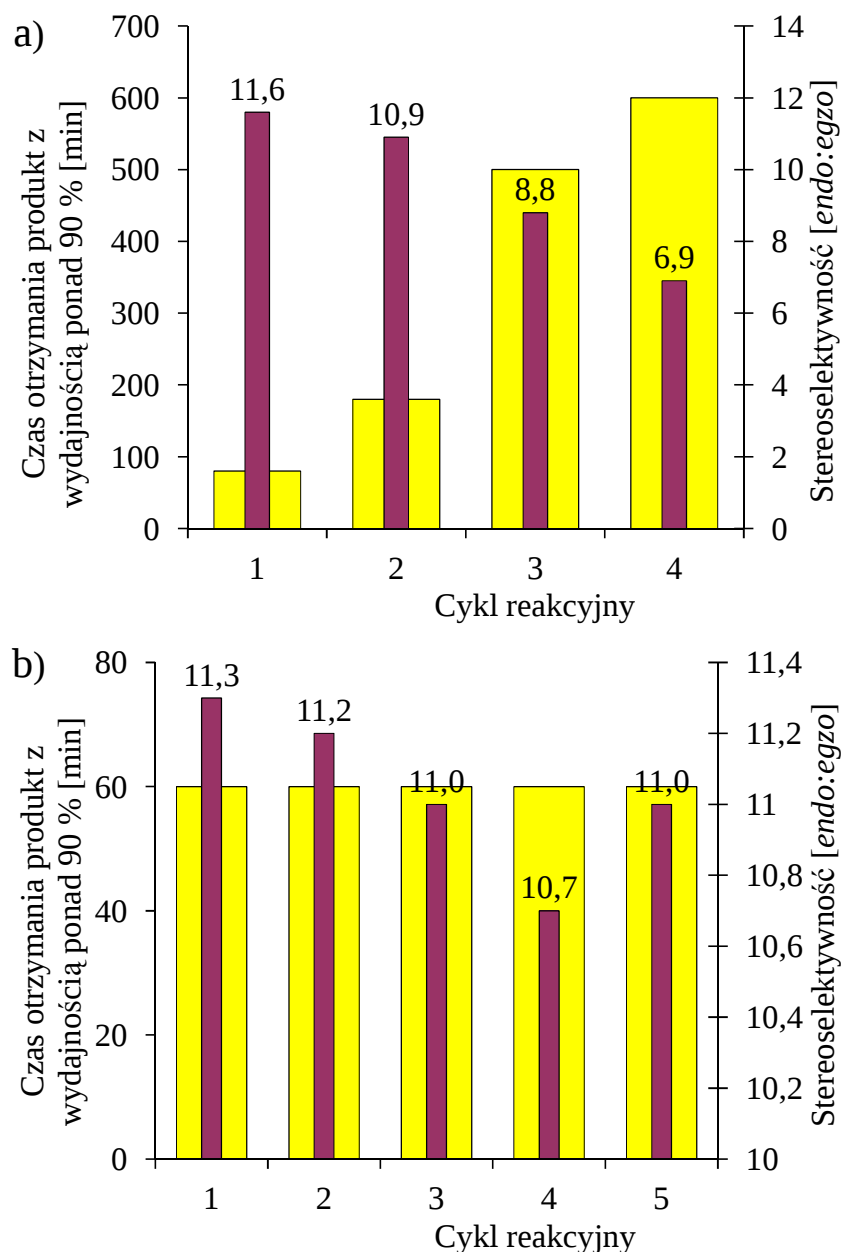


Trifluorometanosulfoniany metali alkalicznych i ziem alkalicznych w połączeniu z innymi cieczami jonowymi znane są z wysokiej aktywności również w innych reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera [206]. Układy poreakcyjne w obydwu przypadkach tworzyły roztwory jednofazowe.

W badaniach wyboru ekstrahenta sprawdzono przydatność następujących rozpuszczalników: eter dibutyłowy, cykloheksan, ich mieszaniny o różnych udziałach objętościowych. Podstawowym kryterium wyboru była dobra rozpuszczalność pochodnej norbornenu i nieprzereagowanych surowców przy jednoczesnym braku rozpuszczalności składników układu katalitycznego. Najlepsze wyniki ekstrakcji uzyskano za pomocą roztworu o stosunku objętościowym 1:3, powstałego przez zmieszanie 2 ml cykloheksanu z 6 ml eteru dibutyłowego. Pięciokrotne zastosowanie tego roztwór pozwalało na całkowite wyekstrahowanie 8 mmoli 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu z 2 ml cieczy jonowej.

Zmiany reaktywności układu katalitycznego $[C_4-4-C_1py][NTf_2]/Mg(OTf)_2$ w kolejnych cyklach reakcyjnych, podczas ekstrakcyjnego wydzielania produktów cykloaddycji maleinieniu dimetylu i cyklopentadienu oraz surowców przedstawiono na Rys. 115a (oznaczenie S-I). Czas potrzebny do uzyskania wydajności *endo+egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu na poziomie ponad 90% znacznie wzrasta w trzecim cyklu reakcyjnym – wynosi on 300 minut. Ten sam układ katalityczny recyrkulowano ponadto metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem (0,2 mbar) (oznaczenie S-II) (Rys. 115b). W tym sposobie postępowania znaczne wydłużenie czasu niezbędnego do uzyskania wydajności produktu ponad 90%, następowało w czwartym cyklu reakcyjnym i wynosiło 100 minut. Biorąc pod uwagę czas reakcji w kolejnych cyklach reakcyjnych wyodrębnianie produktów przez destylację z mieszaniny poreakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem jest korzystniejsza niż wyodrębnianie ekstrakcyjne. Stosunkowo nieznacznie, w kolejnych cyklach obniżała się natomiast *endo*-stereoselektywność. Występowało to w obydwu metodach wyodrębniania produktu.

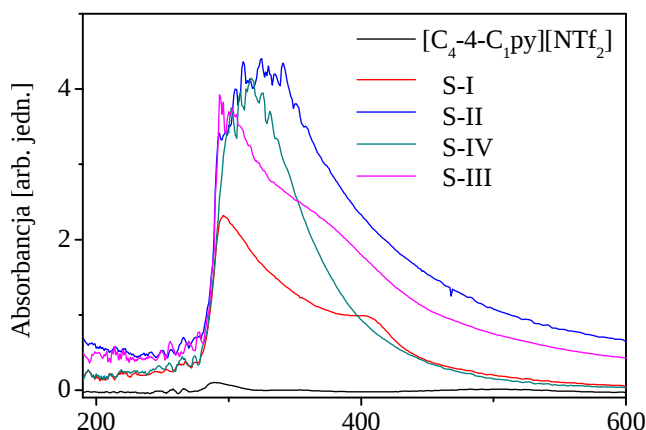
Porównano również wpływ sposobu wyodrębniania i przeprowadzono cykloaddycji w obecności recyrkulowanego układu katalitycznego $[C_4-4-C_1py][NTf_2]/LiOTf$. Po każdym cyklu reakcyjnym obliczano wydajność *endo+egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. Układy katalityczne, z których produkt wyodrębniano przez destylację zachowują aktywność katalityczną i stereoselektywność w kolejnych pięciu cyklach reakcyjnych.



Rys. 116. Recykling układu katalitycznego a) [C₄-4-C₁py][NTf₂]/3 %mol LiOTf, produkt wydzielany metodą ekstrakcji (cykloheksan – eter dibutyłowy 1:3 (v/v) – S-III; b) [C₄-4-C₁py][NTf₂]/3 %mol LiOTf, produkt wydzielany metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem – S-IV

Stabilność oraz aktywność wymienionych układów katalitycznych zależy od metody wydzielania produktów. Destylacja pod obniżonym ciśnieniem okazała się bardziej uniwersalną metodą wydzielania *endo*-,*egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu i regeneracji układu katalitycznego. Czasy po których uzyskiwano w kolejnych cyklach reakcyjnych wydajność *endo*-,*egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu na poziomie ponad 90% są znacznie krótsze w tej metodzie regeneracji układu katalitycznego. Wyższe są też *endo*-stereoselektywności. Destylacja nie powodowała znaczącego rozkładu

termicznego cieczy jonowej. Korzystną okolicznością w destylacyjnej metodzie regeneracji tego układu katalitycznego jest wysoka temperatura rozkładu cieczy jonowej $[C_4\text{-}4\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$ – 724 K.

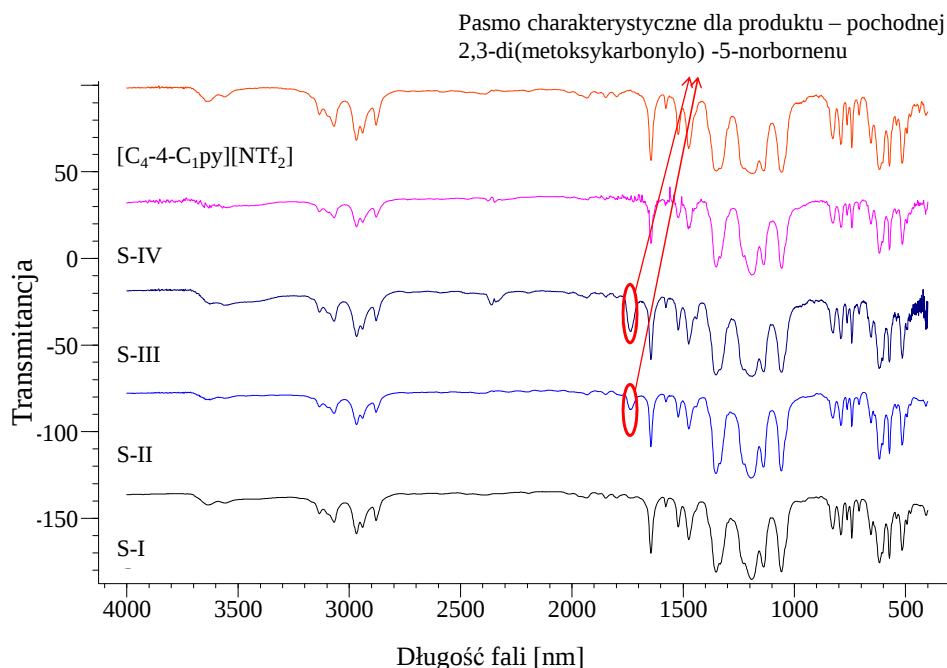


Rys. 117. Widma UV-Vis układów katalitycznych po ostatnim przeprowadzonym cyklu reakcyjnym oraz układu katalitycznego katalizator/ $[C_4\text{-}4\text{-}C_1\text{py}][NTf_2]$ przed pierwszą reakcją

Podczas kolejnych cykli reakcyjnych układy katalityczne zmieniały barwę. Z początkowo przezroczystych układów reakcyjnych o lekkim zabarwieniu pomarańczowym, właściwym dla cieczy jonowej, zmieniały barwę do ciemnobrunatnej. Ciemne zabarwienie powodowały pozostające w układzie katalitycznym różnego rodzaju produkty uboczne (polimery cyklopentadienu, polimery pochodnej norbornenu itp.). Widoczne na Rys. 117 pasma absorpcji promieniowania o wysokiej absorbancji pochodzą od zanieczyszczeń układu katalitycznego. Intensywniejsze są pasma w układach katalitycznych z których produkty wyodrębniano metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem w porównaniu z układami katalitycznymi regenerowanymi metodą ekstrakcji.

Ważną zaletą wyodrębniania produktu przez destylację pod obniżonym ciśnieniem jest to, że mieszaninę izomerów *endo* i *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu uzyskuje się w jednej czynności jednostkowej. W metodzie ekstrakcyjnej roztwór produktu reakcji w ekstrahencie (ekstrakt) również wymaga destylacji w celu odzyskania zastosowanych rozpuszczalników (cykloheksan+eter dibutyłowy), a także usunięcia niewielkich ilości ekstrahenta z rafinatu. Podczas odzyskiwania układu katalitycznego metodą ekstrakcyjną (ciecz jonowa – katalizator) występuje większe obniżenie jego aktywności w porównaniu z wydzielaniem destylacyjnym. W przypadku katalizatora magnezowego już po trzecim cyklu reakcyjnym do uzyskania wydajności ponad 90% konieczne było prowadzenie reakcji w czasie ponad 100 minut (Rys. 115b).

Układ katalityczny złożony z katalizatora litowego również tracił aktywność podczas kolejnych ekstrakcji produktu (Rys. 116b). Najprawdopodobniej katalizator był tu wymywany z cieczy jonowej i układ katalityczny stawał się w każdym kolejnym cyklu mniej aktywny.



Rys. 118. Widma IR układów katalitycznych (S-I, S-II, S-III i S-IV) po ostatnim przeprowadzonym cyklu reakcyjnym oraz cieczy $[C_4-4-C_1py][NTf_2]$ przed reakcją

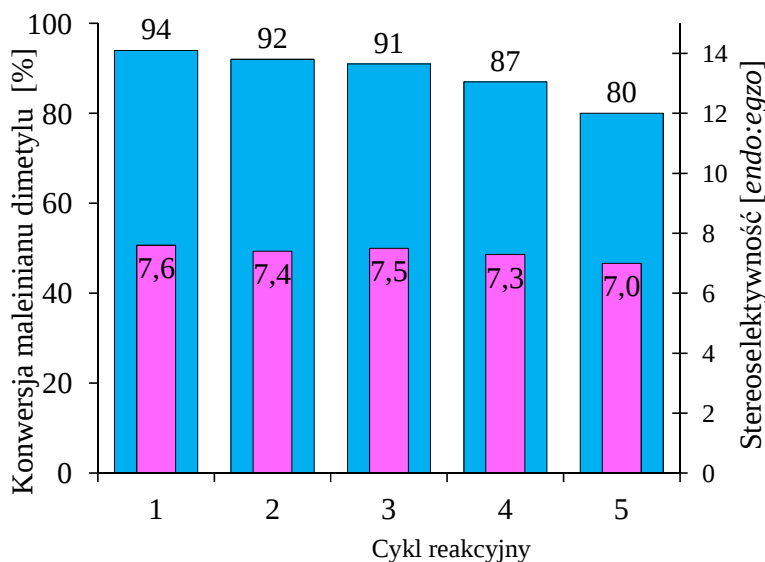
S-I – $[C_4-4-C_1py][NTf_2]/1$ %mol $Mg(OTf)_2$, produkt wydzielony metodą ekstrakcji; S-II – $[C_4-4-C_1py][NTf_2]/1$ %mol $Mg(OTf)_2$, produkt wydzielony metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem; S-III – $[C_4-4-C_1py][NTf_2]/3$ %mol $LiOTf$, produkt wydzielony metodą ekstrakcji; S-IV – $[C_4-4-C_1py][NTf_2]/3$ %mol $LiOTf$, produkt wydzielony metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem

Analiza obu metod wydzielania produktu z układu katalitycznego pozwoliła stwierdzić, że korzystniejsza jest metoda destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Na Rys. 118 przedstawiono widma IR układów katalitycznych po ostatnim cyklu reakcyjnym, dla każdej z metod. W widmach S-II i S-III można zauważyć pasmo absorpcji charakterystyczne dla grupy karbonylowej. Świadczy to o obecności pewnej ilości 2,3-di(metoksykarbonylo)5-norbornenu w układach katalitycznych, z których produkt ten wydzielano przez destylację. Również analiza NMR układów katalitycznych potwierdza obecność śladowych ilości produktu reakcji w układach katalitycznych, z których destylowano pochodną norbornenu. Z układów katalitycznych regenerowanych przez

ekstrakcję całkowicie wymywało produkt, ale też katalizator przez co układ stawał się coraz mniej aktywny w kolejnych reakcjach. Zatem mimo pewnej ilości produktu pozostającej w układach S-II i S-III są one bardziej stabilne w warunkach recyklingu.

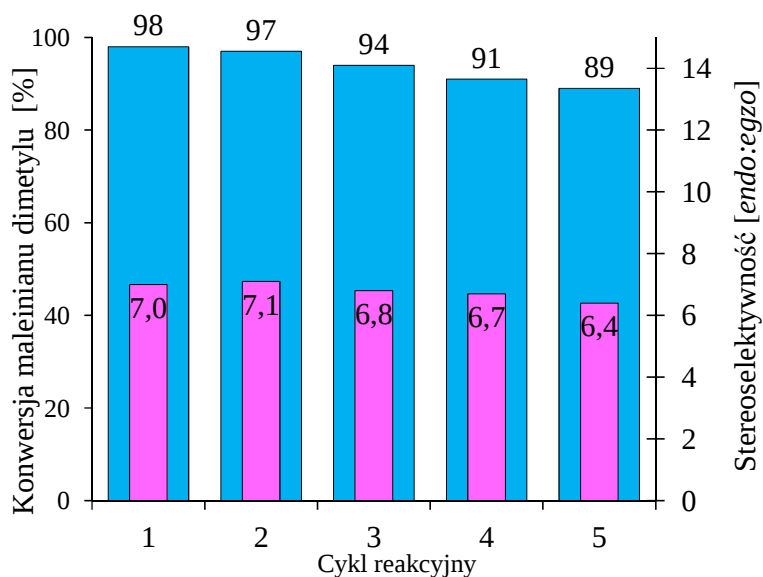
12.2. Recykling układów katalitycznych $[C_6py][NTf_2]/Mg(OTf)_2$ po cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem

Układ katalityczny $[C_6py][NTf_2]/1\text{ \%mol } Mg(OTf)_2$ nadaje się do kilkakrotnego prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem, po uprzednim wyodrębnieniu produktów. Ciecz jonowa pełni tu funkcję immobilizatora katalizatora. Na Rys. 119 przedstawiono aktywność układu katalitycznego w kolejnych cyklach reakcyjnych.



Rys. 119. Recykling układu katalitycznego $[C_6py][NTf_2]/1\text{ \%mol } Mg(OTf)_2$ po wydzieleniu produktu reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem, konwersja po 60 minutach, 25 °C

Konwersję maleinianu dimetylu wyznaczano po 60 minutach od rozpoczęcia reakcji. Najwyższa konwersja maleinianu dimetylu (ponad 90%) ma miejsce w pierwszych trzech cyklach reakcyjnych. Nieznacznie obniża się w cyklu 4. i 5. Wydłużenie czasu reakcji w tych cyklach pozwala jednak osiągnąć konwersję 90%. Stereoselektywność utrzymuje się natomiast na stałym poziomie.



Rys. 120. Recykling układu katalitycznego $[C_6py][NTf_2]/2 \text{ \%mol Mg(OTf)}_2$ po wydzieleniu produktu reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem, konwersja po 30 minutach, $25^\circ C$

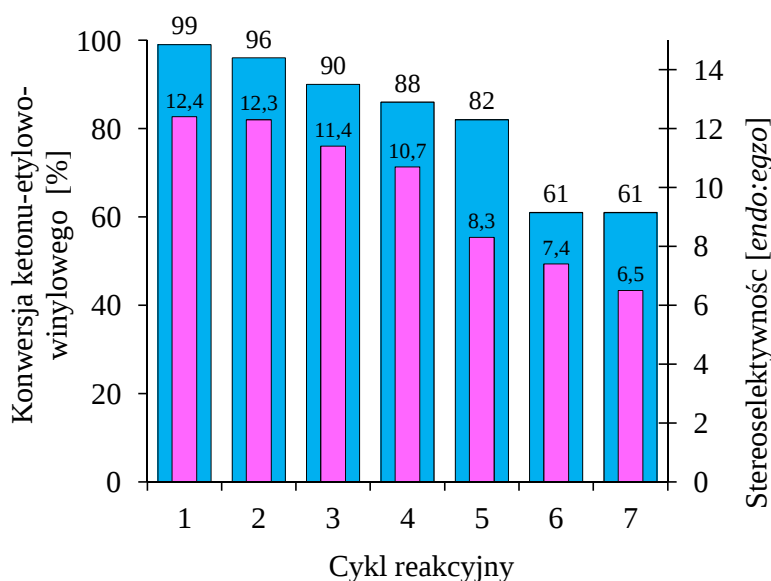
Ten układ katalityczny zmodyfikowano, zwiększając ilość katalizatora $Mg(OTf)_2$ do 2 %mol względem dienofila (Rys. 120). Spowodowało to wzrost szybkości konwersji maleinianu dimetylu. Konwersję ponad 90% otrzymano już po 30 minutach od rozpoczęcia reakcji. Praktycznie utrzymywała się ona w pięciu kolejnych cyklach. W niewielkim stopniu w kolejnym cyklu obniżała się stereoselektywność. Stosunek izomerów *endo:egzo* był jednak niższy niż w układzie katalitycznym $[C_6py][NTf_2]/1 \text{ \%mol Mg(OTf)}_2$ (Rys. 119).

Układy katalityczne $[C_6py][NTf_2]/Mg(OTf)_2$ wykazują stabilność w warunkach destylacji ze względu na wysoką temperaturę rozkładu cieczy jonowej i trwałość termiczną *endo*, *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. W badaniach termograwimetrycznych wyznaczono, że temperatura rozkładu cieczy $[C_6py][NTf_2]$ wynosi ona 706 K. Zaletą układów katalitycznych $[C_6py][NTf_2]/Mg(OTf)_2$ jest więc ich stabilność termiczna, szczególnie przydatna w czasie wydzielania produktów metodą destylacji próżniowej. Mieszanina reakcyjna i układ katalityczny stopniowo ciemnieją jednak podczas kolejnych destylacji produktów reakcji. Powstające produkty rozkładu nie wpływają jednak znacząco na aktywność układu katalitycznego.

Prowadzono również doświadczenia z innymi układami katalitycznymi w zastosowaniu do cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem. Trifluorometanosulfoniany itru i iterbu w układzie katalitycznym z $[C_6py][NTf_2]$ w znacznym stopniu zwiększały oligomeryzację cyklopentadienu. Powstawał polimer w postaci oddzielnej warstwy i pokrywając powierzchnię układu reakcyjnego

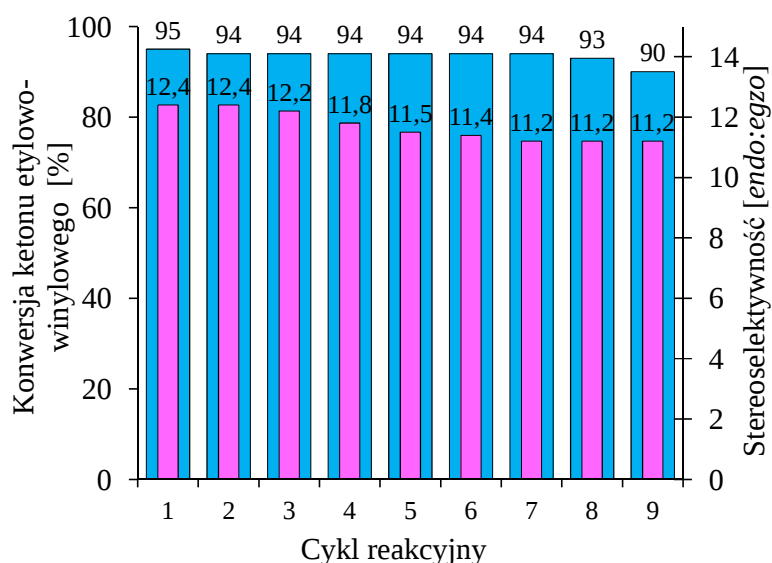
uniemożliwiał przebieg cykloaddycji. Podobnie działały chlorki itru i iterbu rozpuszczone w $[C_6py][NTf_2]$ w tej samej reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem. Możliwe było przeprowadzenie dwóch, maksymalnie trzech cykli reakcyjnych.

12.3. Recykling układów katalitycznych po cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem



Rys. 121. Recykling układu katalitycznego $[C_4-3-C_1py][NTf_2]/YCl_3$ po wydzieleniu produktu reakcji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem, konwersja ketonu wyznaczona po 5 minutach, 25°C

W reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy ketonem etylowo-winyłowym i cyklopentadienem najaktywniejsze okazały się układy katalityczne cieczy jonowych $[C_4-3-C_1py][NTf_2]$, $[C_4-3-C_1py][OTf]$ z chlorkiem itru jako katalizatorem. Sposób ich otrzymania opisano w punkcie 8.4. Pozwalały one na kilkakrotną recyrkulację układów. Niemal całkowitą konwersję ketonu etylowo-winyłowego (99%) w układzie $[C_4-3-C_1py][NTf_2]/YCl_3$ uzyskiwano po 5 minutach reakcji. Znaczące jej obniżenie następowało w szóstym cyklu reakcyjnym (61%) (Rys. 121). Początkowo wysoka stereoselektywność *endo:egzo*=12,4 stopniowo obniżała się i w siódmym cyklu wynosiła 6,5. Wykonanie każdej następnej reakcji cyklu powodowało przyrost ilości polimerów. Po szóstej reakcji cyklu układ katalityczny przemyto n-heksanem, wysuszono w suszarce próżniowej (4 mbar, 95°C) i przeprowadzono kolejną reakcję. Nie spowodowało to jednak wzrostu konwersji ketonu a jedynie obniżenie stereoselektywności.



Rys. 122. Recykling układu katalitycznego $[C_4-3-C_1py][OTf]/YCl_3$ po reakcji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem, konwersja ketonu wyznaczona po 20 minutach, $25^\circ C$

Bardziej stabilny po wyodrębnianiu metodą destylacji okazał się układ katalityczny $[C_4-3-C_1py][OTf]/YCl_3$. W dziewięciu kolejnych cyklach konwersja ketonu obniżyła się od 95 do 90% (Rys. 122). Stosunek izomerów *endo* do *egzo* obniżył się z 12,4 do 11,2. Trifluorometanosulfonian N-butylo-3-metylopirydyniowy z immobilizowanym chlorkiem itru jest najodpowiedniejszym, środowiskiem reakcji cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem.

Układy katalityczne złożone z $[C_4-3-C_1py][NTf_2]/YCl_3$ lub $[C_4-3-C_1py][OTf]/YCl_3$ najlepiej nadają się do prowadzenia cykloaddycji pomiędzy ketonem etylowo-winyłowym i cyklopentadienem. W reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i maleinianem dimetylu jako dienofilem nie pozwalają jednak uzyskać wysokich konwersji i stereoselektywności. Jedną z przyczyn takich zachowań jest różnica temperatur w jakiej następuje wydzielanie produktów reakcji. W reakcji z maleinianem dimetylu do wyodrębnienia produktu *endo*, *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu potrzebna jest znacznie wyższa temperatura ($110^\circ C$), niż w przypadku *endo*, *egzo*-2-propanoilo-5-norbornenu otrzymanego w reakcji z ketonem etylowo-winyłowym ($52^\circ C$).

Wnioski z badań stabilności układów katalitycznych ciecz jonowa – katalizator w warunkach recyklingu.

Układy katalityczne złożone z cieczy jonowej i kwasu Lewisa można stosować kilkakrotnie w reakcjach otrzymywania pochodnych norbornenu. W cykloaddycji



maleinianu dimetylu z cyklopentadienem najwyższe wydajności uzyskuje się w układach katalitycznych złożonych z pirydyniowych cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym oraz $\text{Mg}(\text{OTf})_2$. Następuje to po 60 minutach, w układach katalitycznych $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]/1\text{ \%mol } \text{Mg}(\text{OTf})_2$ i $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]/1\text{ \%mol } \text{Mg}(\text{OTf})_2$ oraz po 30 minutach w układzie katalitycznym $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]/2\text{ \%mol } \text{Mg}(\text{OTf})_2$. Układy te są najbardziej stabilne i aktywne w reakcji otrzymywania *endo*, *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. Trifluorometanosulfoniany itru i iterbu były zbyt aktywne w tej reakcji cykloaddycji powodując oligomeryzację cyklopentadienu, co uniemożliwiało otrzymywanie wysokich wydajności pochodnej norbornenu. Dlatego to układy katalityczne złożone z pirydyniowych cieczy jonowych i trifluorometanosulfonianu magnezu uznano za najkorzystniejsze do stosowania jako środowisko reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu a cyklopentadienem. Dodatkową zaletą tego układu jest niska w porównaniu do innych trifluorometanosulfonianów cena katalizatora magnezowego.

Wydzielanie produktu przez destylację jest korzystniejsze niż stosowanie ekstrakcji. Pozwala przeprowadzić większą ilość cykli reakcyjnych w danym układzie katalitycznym i uzyskać wydajność produktu jak w pierwszej reakcji cyklu. Wynika to z ogólnie znanych właściwości cieczy jonowych. Niska prężność par cieczy jonowej umożliwia oddestylowanie pochodnej norbornenu pod obniżonym ciśnieniem nawet metodą destylacji prostej. Niewielkie, śladowe ilości produktu, pozostające w układzie katalitycznym po kolejnych destylacjach, nie mają większego wpływu na jego aktywność. W metodzie ekstrakcji uzyskuje się dokładniejsze usunięcie pochodnej norbornenu z układu katalitycznego. Jednocześnie wymywanie katalizatora z ekstraktem obniża jego ilość w układzie katalitycznym. W efekcie obniża się aktywność układu katalitycznego w każdym następnym cyklu.

W reakcji cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem najaktywniejsze były układy katalityczne $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]/\text{YCl}_3$ lub $[\text{C}_4\text{-3-C}_1\text{py}][\text{OTf}]/\text{YCl}_3$.



WNIOSKI

Pirydyniowe ciecze jonowe oraz układy katalityczne zawierające kwasy Lewisa immobilizowane w pirydyniowych cieczach jonowych pełnią funkcję rozpuszczalników i układów katalitycznych w reakcjach cykloaddycji cyklopentadienu z dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem etylu i ketonem etylowo-winylowym.

Najbardziej aktywnym dienofilem w cykloaddycji Dielsa-Aldera z cyklopentadienem jest keton etylowo-winyłowy. Wynika to z obecności grupy karbonylowej w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania nienasyconego.

Cykloaddycja w pirydyniowych cieczach jonowych.

- ✓ Budowa cieczy jonowej i wynikające z tego specyficzne właściwości fizyczne cieczy jonowej mają wpływ na przebieg reakcji Dielsa-Aldera.
- ✓ W grupie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych różniących się długością łańcucha alkilowego stwierdzono, że stereoselektywność *endo:egzo* pochodnych norbornenu wzrasta wraz ze skracaniem długości łańcucha alkilowego w przypadku reakcji wszystkich badanych dienofili.
- ✓ W grupie cieczy N-butylo-3-metylopirydyniowych z różnymi anionami ([NTf₂], [OTf], [BF₄], [FAP]) wyższą stereoselektywność reakcji dla wszystkich badanych dienofili uzyskuje się w cieczach jonowych o większych i bardziej rozbudowanych anionach.
- ✓ W cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem konwersja dienofila następowała tym szybciej im krótszy był łańcuch alkilowy w kationie. Zatem długość łańcucha alkilowego w kationie pirydyniowym cieczy z anionem [NTf₂] ma wpływ na szybkość reakcji. Skrócenie długości łańcucha alkilowego powoduje zmianę właściwości fizycznych cieczy jonowych – wzrasta gęstość oraz napięcie powierzchniowe, co sprzyja wyższej konwersji maleinianu dimetylu. Korelacja pomiędzy stałą szybkości reakcji a lepkością dynamiczną jest ujemna – szybkość reakcji wzrasta w mniej lepkich cieczach jonowych.
- ✓ W grupie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych różniących się długością łańcucha alkilowego tak jednoznaczne wyraźne zależności pomiędzy budową kationu a szybkością reakcji cykloaddycji zaobserwowano tylko w przypadku dienofila zawierającego dwie grupy funkcyjne w sąsiedztwie wiązania nienasyconego (maleinianu dimetylu). Dla dienofili – akrylanu etylu i ketonu etylowo-winyłowego



- długość łańcucha alkilowego w kationie pirydynowym nie ma tak dużego wpływu na szybkość powstawania produktu – pochodnej norbornenu.
- ✓ W grupie cieczy jonowych z kationem N-butylo-3-metylopirydyniowym i z anionem [NTf₂] we wszystkich badanych cykloaddycjach (różne dienofile) nie stwierdzono wpływu położenia podstawnika metylowego w kationie pirydyniowym na stereoselektywność reakcji. Oddalenie podstawnika metylowego od łańcucha N-butyłowego w kationie (pozycja meta lub para) powodowało wzrost szybkości powstawania pochodnych norbornenu. W przypadku reakcji pomiędzy cyklopentadienem a maleinianem dimetylu lub ketonem etylowo-winyłowym stwierdzono jednak większą konwersję dienofila po tym samym czasie w obecności bis(trifluorometylosulfonylo)imidków N-butylopirydyniowych, czyli nie zawierających podstawnika metylowego w pierścieniu pirydyniowym. Dla wszystkich dienofili cykloaddycja przebiega najwolniej bis(trifluorometylosulfonylo)imidku N-butylo-2-metylopirydyniowym.
 - ✓ Porównując korelacje pomiędzy stałymi szybkości reakcji a nadmiarową entropią powierzchniową pirydyniowych cieczy jonowych zauważono, że jest ona dodatnia w przypadku cykloaddycji cyklopentadienu z akrylanem etylu i ujemna w przypadku maleinianu dimetylu. Zatem wraz ze wzrostem wartości nadmiarowej entropii powierzchniowej, czyli w układach mniej uporządkowanych szybkość konwersji dienofila zawierającego jedną grupę funkcyjną w sąsiedztwie wiązania nienasyconego wzrasta. Dla dienofila zawierającego dwie grupy funkcyjne w sąsiedztwie podwójnego wiązania, reakcja zachodzi z większą szybkością w układach bardziej uporządkowanych o niższej nadmiarowej entropii powierzchniowej.
 - ✓ Analiza wpływu wielkości fizycznych charakteryzujących ciecze jonowe, na przebieg cykloaddycji w cieczach jonowych złożonych z różnych anionów i kationu N-butylo-3-metylopirydyniowego nie wykazała jednoznacznych korelacji pomiędzy gęstością, napięciem powierzchniowym i lepkością dynamiczną. Szybkość reakcji nie zależy również od polarności cieczy jonowej.

Cykloaddycja w układach katalitycznych.

Do otrzymania najwyższej konwersji maleinianu dimetylu i akrylanu etylu podczas cykloaddycji z cyklopentadienem należy stosować układy katalityczne zawierające 1 %mol trifluorometanosulfonianu metalu (Y, Yb, Mg, Zn) lub 3 %mol



chlorku tych metali. Mniejsza od podanej ilość katalizatora chlorkowego zapewnia konwersję dienofila na poziomie 90% po dłuższym czasie, ale mniejsza zawartość katalizatora pozwala uzyskać większą stereoselektywność izomeru *endo*.

Układy katalityczne złożone z cieczy jonowej $[C_6py][NTf_2]$ oraz trifluorometanosulfonianów itru lub iterbu oraz chlorków: itru, iterbu, cynku wykazują najwyższą i podobną aktywność w cykloaddycji ketonu etyloowo-winyłowego z cyklopentadienem. Konwersja ketonu osiąga 94-96% po czasie reakcji 30 minut, przy ilości katalizatora 1 %mol względem ketonu. Wyższą stereoselektywność *endo* zapewniają układy katalityczne zawierające chlorki.

Maleinian dimetylu.

- ✓ Najaktywniejsze w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem są układy katalityczne złożone z trifluorometanosulfonianów itru, iterbu i magnezu, rozpuszczone w cieczach jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym i kationem alkilopirydyniowym lub butylo-3-metylopirydyniowym.
- ✓ Stereoselektywność *endo:egzo* pochodnych norbornenu uzależniona jest od rodzaju metalu, wchodzącego w skład katalizatora i maleje w szeregu $Y > Yb > Mg > Zn$. Bardziej aktywny w reakcji cykloaddycji jest katalizator zawierający metal o większym promieniu jonowym i większej ilości elektronów walencyjnych.
- ✓ Chlorki itru i iterbu w układach katalitycznych z cieczami jonowymi zawierającymi aniony $[NTf_2]$ oraz $[FAP]$ są równie aktywne jak trifluorometanosulfoniany tych metali. Stereoselektywność *endo:egzo* jest znacznie wyższa w reakcjach, w których stosowano te katalizatory chlorkowe.
- ✓ Nie stwierdzono, aby budowa kationu cieczy jonowej ($[C_npy]$ lub $[C_{4-n}C_1py]$) miała wpływ na przebieg cykloaddycji w układzie katalitycznym trifluorometanosulfonian lub chlorek metalu i ciecz jonowa z anionem $[NTf_2]$. Podczas, gdy różnice w budowie anionu w cieczach z kationem N-butylo-3-metylopirydyniowym znacząco wpływają na szybkość i końcową konwersję maleinianu dimetylu. Bardziej złożona budowa anionu, a zatem większa możliwość delokalizacji ujemnego ładunku w obrębie anionu, mniejsze oddziaływania między tym anionem a kationem cieczy jonowej sprzyjają wzrostowi szybkości cykloaddycji maleinanu dimetylu z cyklopentadienem. Dotyczy to zarówno układów katalitycznych jakie tworzą te ciecze z chlorkami jak



i trifluorometanosulfonianami. Zatem bardziej złożona budowa anionu cieczy jonowej sprzyja uzyskiwaniu większej aktywności katalizatora.

Akrylan etylu.

- ✓ W układach katalitycznych złożonych z trifluorometanosulfonianów metali (katalizatory) i bis(trifluorometylosulfonylo)imidków alkilopirydyniowych o różnej długości łańcucha zwiększeniu szybkości reakcji sprzyja krótszy łańcuch alkilowy w pierścieniu pirydyniowym kationu. W przypadku chlorków tych samych metali jest odwrotnie. Korelacja między długością łańcucha alkilowego a szybkością cykloaddycji akrylanu etylu z cyklopentadienem jest dodatnia.
- ✓ Zwiększeniu szybkości cykloaddycji sprzyja też wprowadzenie podstawnika metylowego do pierścienia pirydyniowego cieczy jonowej z anionem [NTf₂]. Konwersja akrylanu etylu w układach katalitycznych złożonych z chlorków lub trifluorometanosulfonianów i cieczy jonowej [C₄-3-C₁py][NTf₂] jest znacznie wyższa niż w cieczach [C_npy][NTf₂].
- ✓ Większy udział izomeru *endo* w mieszaninie poreakcyjnej występuje w układach katalitycznych z udziałem chlorków. Reakcja cykloaddycji przebiega z większą szybkością w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym w porównaniu z cieczami z anionem [OTf], [BF₄], [FAP] i dla tych samych katalizatorów.

Keton etylowo-winyłowy.

- ✓ Układy katalityczne złożone z cieczy jonowych z anionami bardziej rozbudowanymi [NTf₂], o ładunkach lepiej zdelokalizowanych w obrębie anionu tworzą bardziej aktywne układy katalityczne, zarówno z chlorkiem jak i trifluorometanosulfonianem itru.
- ✓ Wyższe stereoselektywności otrzymano w układach złożonych z chlorku itru. Wyjątkami są układy katalityczne cieczy jonowych z anionami [FAP] oraz [BF₄], w których wyższy stosunek izomerów *endo:egzo* uzyskano stosując trifluorometanosulfonian itru.
- ✓ Wyjątkowo aktywne w reakcji cykloaddycji ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem są układy katalityczne [C₄-3-C₁py][OTf]/YCl₃ oraz [C₄-3-C₁py][NTf₂]/YCl₃, również w warunkach recyklingu.



Układy katalityczne cieczy jonowych z kwasami Lewisa można z powodzeniem stosować kilkakrotnie do otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji maleinianu dimetylu lub ketonu etylowo-winyłowego z cyklopentadienem. W cykloaddycji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem najlepsze okazały się układy katalityczne złożone z cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym (tj. $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{py}][\text{NTf}_2]$) oraz 1 %mol $\text{Mg}(\text{OTf})_2$. Trifluorometanosulfoniany itru i iterbu były zbyt aktywne w reakcji konkurencyjnej wywoływały oligomeryzację cyklopentadienu. Uniemożliwiało to otrzymanie wysokich wydajności pochodnych norbornenu w reakcji cykloaddycji. Zatem stwierdzono, że trifluorometanosulfoniany metali alkalicznych (magnez, lit) są równie skuteczne co trifluorometanosulfoniany itru, iterbu jako katalizatory w reakcjach cykloaddycji. Co więcej do wielokrotnego prowadzenia reakcji w tym samym układzie katalitycznym $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ jest bardziej użyteczny.

Wydzielanie produktów – pochodnych norbornenu przez destylację próżniową jest korzystniejsze niż ekstrakcja. Pozwala przeprowadzić większą ilośći cykli reakcyjnych w oparciu o ten sam układ katalityczny. Ułatwia to bardzo niska prężność par stosowanych cieczy jonowych, przy jednocześnie zadowalającej prężności par pochodnych norbornenu. W metodzie ekstrakcyjnej następuje stopniowe wymywanie układu katalitycznego cieczą jonową/katalizator z rafinatu. Powoduje to stopniowe, znaczące obniżanie się aktywności układu katalitycznego.



LITERATURA

- [1] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1291.
- [2] J. Gorman, *Sci. News*, 2001, 160, 156.
- [3] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R. A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263.
- [4] A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2614.
- [5] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15, 341.
- [6] Patent USA 2007, 0235696A1.
- [7] N.V. Ignatiev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluor. Chem.*, 2005, 126, 1150.
- [8] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 219, 93.
- [9] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 1149.
- [10] S.D. Williams, J.P. Schoebrechts, J.C. Selkirk, G. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 2218.
- [11] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH*, 1995, 27, 26.
- [12] J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. DeLong, D. Howart, *Chem. Commun.*, 1994, 299.
- [13] E. Alcalde, I. Dinarès, A. Ibáñez, N. Mesquida, *Molecules*, 2012, 17, 4007.
- [14] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1998, 1765.
- [15] V.V. Namboodiri, R.S. Varma, *Org. Lett.* 2002, 4, 3161.
- [16] P. Lindström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225.
- [17] M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 717.
- [18] B.M. Khadilkar, G.L. Rebeiro, *Org. Proc. Res. Devel.*, 2002, 6, 826.
- [19] R.S. Varma, V.V. Namboodiri, *Chem. Commun.*, 2001, 643.
- [20] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168.
- [21] H. Waffenschmidt, Dissertation RWTH Aachen, Germany, 2000.
- [22] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J. A. Andersen, *Chem. Commun.*, 1998, 2341.
- [23] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 2627.
- [24] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 4164.
- [25] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, R. Wareing, *Green Chem.*, 2001, 3, 33.
- [26] U. Schroder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.*, 2000, 24, 1009.
- [27] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72/12, 2275.
- [28] P.J. Dyson, D.J. Ellis, D.G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.* 1999, 25.
- [29] P. Wassercheid, R. van Hal, A. Bösmann, *Green Chem.*, 2002, 4, 400.
- [30] C. Villagran, M. Deetlefs, W.R. Pitner, C. Hardacre, *Anal. Chem.*, 2004, 76, 2118.
- [31] K. McCamley, N.A. Warner, M.L. Lamoureux, P.J. Scammels, R.D. Singer, *Green Chem.*, 2004, 6, 341.
- [32] P. Kerable, Y. Ho, In *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, Cole RB (Ed) John Wiley & Sons, Inc., 1997, USA.
- [33] Patent WO 2002/098844, EP 1399417 B1.



- [34] Patent WO 2003/053918, EP 1472217B1.
- [35] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [36] J.L. Anthony, J.F. Brennecke, J.D. Holbrey, E.J. Maginn, R.A. Mantz, R.D. Rogers, P.C. Trulove, A.E. Visser, T. Welton, (2003) Physicochemical properties of ionic liquids. In Wassercheid P & Welton T (Eds) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-WCH, Weinheim: 41-126.
- [37] S.J. Abraham, W.J. Criddle, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1985, 7/4, 337.
- [38] J.G. Huddleston, A.E. Visser, et al., *Green Chem.*, 2001, 3, 156.
- [39] J. Pernak, K. Sobaszkiewicz, J. Foksowicz-Flaczyk, *Europ. J. Chem.*, 2004, 1/14, 3345.
- [40] R. Sheldon, *Chem Commun.*, 2001, 2399.
- [41] J.L. Anthony, J.F. Brennecke, J.D. Holbrey, E.J. Maginn, R.A. Mantz, R.D. Rogers, P.C. Trulove, A.E. Visser, T. Welton, 2003, Physicochemical properties of ionic liquids. In Wassercheid P & Welton T (Eds) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-WCH, Weinheim: 41-126.
- [42] M.T. Garcia, N. Gathergood, P.J. Scammells, *Green Chem.*, 2005, 7, 9.
- [43] F. Shi, Y. Gu, Q. Zhang, Y. Deng, *Catal. Surv. Asia*, 2004, 8, 179.
- [44] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 2459.
- [45] J.S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2004, 214, 11.
- [46] M. Picquet, D. Poinso, S. Strutzmann, I. Tkatchenko, *Top Catal.*, 2004, 29, 139.
- [47] J.H. Clarkand, S.J. Tavener, *Org. Proc. Res. Dev.*, 2007, 11, 149.
- [48] X. Xiaohua, Z. Liang, L. Xia, J. Shengxiang, *Anal. Chim. Acta*, 2004, 519, 207.
- [49] L. Vidal, A. Chisvert, A. Canals, A. Salvador, *J. Chrom. A*, 2007, 1174, 95.
- [50] J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, 2004, 76, 6819.
- [51] A. Hoff, C. Jost, A. Prodi-Schwab, F. G. Schmidt, B. Weyershausen, *Ionic Liquids: New designer compounds for more efficient chemistry*, Elements: Degussa Science Newsletter, 2004, 9, 10.
- [52] R.P. Swatloski, S.K. Scott, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4974.
- [53] H. Liu, G. Tao, D.G. Evans, Y. Kou, *Letters to the Editor /Carbon* 2005, 43, 1778.
- [54] S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 1201.
- [55] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reischert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 2523.
- [56] <http://www.basf.com/group/corporate/en/innovations/innovation-award/2004/basil> (2011).
- [57] H. Oliver-Bourbigou, F. Hugues, Rogers et al. (eds.), *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, 2003, 67.
- [58] Axens, “Dimersol-X”, http://www.axens.net/html-gb/offer/offer_processes_70.html.php (2007).
- [59] Pat. WO 2010/107929.
- [60] Pat. USA 2007/0007137.



- [61] S.H. Zhao, H.R. Zhang, L.H. Feng, Z.B. Chen, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2006, 258, 251.
- [62] P.A. Ganeshpure, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2007, 92/1, 69.
- [63] G. Hongshuai, L. Yuguang, X. Jianmin, W. Yong, L. Mingfang, L. Qiang, L. Huizhou, *Energ. Fuel*, 2009, 23, 2690.
- [64] Y. Xiao, S.V. Malhotra, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2005, 230, 129.
- [65] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects: An Introduction*, *Org. Proc. Res. Dev.*, 2007, 11, 105.
- [66] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1594, 94, 2319.
- [67] R. W. Taft and M.J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 2886.
- [68] M.J. Muldoon, C.M. Gordon, I.R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 433.
- [69] M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 377.
- [70] R. Taft, M.J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 2886.
- [71] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2877.
- [72] M.J.S. Dewar, S. Olivella, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 5771.
- [73] F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, New York, 1990.
- [74] J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1967, 6, 16.
- [75] G.J. Bodwell, Z. Pi, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 309.
- [76] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1976.
- [77] <http://www.ch.ic.ac.uk/motm/porphyrins/introDA.html> (2011).
- [78] T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 793-796.
- [79] L. Minuti, H.W. Scheeren, R. Selvaggi, A. Taticchi, *Synth. Commun.*, 1992, 22, 2965.
- [80] M. Villacampa, J.M. Perez, C. Avendano, J. Menendez, *Tetrahedron*, 1994, 50, 10047.
- [81] O. Diels, K. Alder, *Ann. Chem.*, 1931, 390, 243.
- [82] R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 1901.
- [83] S. Otto, J.B.F. Engberts, N. Pure Appl. Chem., 2000, 72, 1365.
- [84] R. Breslow, K. Groves, M.U. Mayer, *Pure Appl. Chem.*, 1998, 70/10, 1933.
- [85] J.E. Baldwin, S.R. Herchen, G. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7816.
- [86] D.C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7816.
- [87] P.A. Grieco, P. Garner, Z. He, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 1897.
- [88] P.A. Grieco, K. Yoshida, P. Garner, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3137.
- [89] Y. Pocker, D.L. Ellsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2276.
- [90] S.T. Handy, P. A. Grieco, C. Mineur, L. Ghosez, *Synlett*, 1995, 565.
- [91] D. Huertas, M. Florscher, V. Dragojlovic, *Green Chem.*, 2009, 11, 91.
- [92] D.A. Jaeger, C.E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1785.
- [93] J.A. Berson, Z. Hamlet, W.A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 297.
- [94] S. Tiwari, A. Kumar, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4942.
- [95] M.J. Earle, P.B. McCormac, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 1999, 1, 23.
- [96] C.W. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 340, 2461.
- [97] G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, B. Konig, *Chem. Commun.*, 2005, 1170.



- [98] A.P. Abbot, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Green Chem.*, 2005, 7, 705.
- [99] P. Ludley, N. Karodia, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 2011.
- [100] P. Ludley, N. Karodia, *ARKIVOC*, 2002, iii, 172.
- [101] I. Hemeon, C. DeAmicis, H. Jenkins, P. Scammells, R. D. Singer, *Synlett*, 2002, 11, 1815.
- [102] J.B.F.N. Engberts, B.L. Feringa, E. Keller, S. Otto, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1996, 115, 457.
- [103] G.N. Lewis, *J. Franklin, Inst.*, 1938, 226, 293.
- [104] D. Yin, D. Yin, Z. Fu, Q. Li, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 1999, 148, 87.
- [105] W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [106] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38/17, 3097.
- [107] A. Kumar, S.S. Pawar, *J. Org. Chem.*, 2004, 69/4, 1419.
- [108] W. Sun, S. Wu, Ch. Su, Y. Shu, P. Wu, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2004, 51/2.
- [109] S. Kobayashi, *Synlett*, 1994, 689.
- [110] S. Kobayashi, I. Hachiya, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34/ 23, 3155.
- [111] G. Silvero, M.J. Alvaro, J.L. Bravo, M. Avalos, J.L. Jimenez, I. Lopez, *Tetrahedron*, 2005, 61, 7105.
- [112] E. Janus, W. Stefaniak, *Catal. Lett.*, 2008, 124, 105.
- [113] A. Dramska, M. Antoszczyszyn, E. Janus, *Przem. Chem.*, 2005, 84/12, 2.
- [114] J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, K.U. Gayathri, A.R. Prasad, *Synthesis*, 2002, 17, 2537.
- [115] W. Sun, C.-G Xia, H.W. Wang, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 2409.
- [116] K. Fujita et al., *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 4831.
- [117] Ch. E. Song, W.H. Shim, E.J. Roh, S. Lee, J. H. Choi, *Chem. Commun.*, 2001, 1122.
- [118] J.R. Lacey et al., *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 8507.
- [119] M. Rueping, et al., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 1033.
- [120] T. Ollevier et al., *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 4051.
- [121] A.G.M. Barret, C. Braddock, *Chem. Commun*, 1997, 351.
- [122] S. Muthusamy, S.A. Babu, C. Gunanathan, *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 3133.
- [123] B.C. Ranu, S. Banerjee, *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 3012.
- [124] L.Y. Liu, L. Tang, L. Yu, W.X. Li, Chang, *Tetrahedron*, 2005, 61, 10930.
- [125] F. Zulfiqar, T. Kitazume, *Green Chem.*, 2000, 2, 296.
- [126] J. DeChancie, O. Acevedo, J. D. Evanseck, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 6043.
- [127] I. Lopez et al., *Tetrahedron*, 2007, 63, 2901.
- [128] I.H. Chen et al., *Tetrahedron* 2004, 60, 11903.
- [129] S. Doherty, P. Goodrich, C. Hardacre, H. Luo, D.W. Rooney, K. R. Seddon, P. Styring, *Green Chem.*, 2004, 6, 63.
- [130] M. Shi, S. Cui, *New J. Chem.*, 2004, 28, 1286.
- [131] G.J. Meuzelaar, L. Maat, R.A. Sheldon, *Catal. Lett.*, 1997, 45, 249.



- [132] K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 4117.
- [133] Pat. USA 2721189, 1954.
- [134] W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson, B.A. Montague, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2337.
- [135] T. Tsujino, T. Saegusa, J. Furukawa, Macromol. Chem., 1965, 85,71.
- [136] F.W. Michelotti, W.P. Keaveney, J. Polym. Sci. A, 1965, 3, 895.
- [137] R.E. Rhinehart, H.P. Smith, J. Polym. Sci. B, 1965, 1049.
- [138] N.G. Gaylord, B.M. Mandal, M. Martan, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1976, 14, 555.
- [139] N.G. Gaylord, A.B. Desphande, B.M. Mandal, M. Martan, J. Macromol. Sci. Chem. A, 1977, 11,1053.
- [140] J.P. Kennedy, H.S. Makowski, J. Macromol. Sci. Chem. A, 1967, 1/3, 345.
- [141] C. Mehler, W. Risse, Makromol. Chem. Rapid Commun.,1991, 12, 255.
- [142] W. Risse, S. Breunig, Makromol. Chem., 1992, 193, 2915.
- [143] C. Mehler, W. Risse, Macromolecules, 1992, 25,4226.
- [144] J.P. Mathew, A. Reinmuth, J. Melia, N. Swords, W. Risse, Macromolecules, 1996, 29, 2755.
- [145] B.L. Goodall, G.M. Benedikt, L.H. McIntosh III, D.A. Barnes, L.F. Rhodes, Proc ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, 75, 56.
- [146] B.L. Goodall, G.M. Benedikt, S. Jayaraman, L.H. McIntosh III, D.A. Barnes, L.F. Rhodes, R.A. Shick, Pol. Preprints, 1998, 39, 1, 216.
- [147] A.D. Hennis, J.D. Polley, G.S. Long, A. Sen, D. Yandulov, J. Lipian, G.M. Benedikt, L.F. Rhodes, Organometallics, 2001, 20, 2802.
- [148] J. Lipian, R.A. Mimna, J.C. Fondran, D. Yandulov, R.A. Shick, B.L. Goodall, L.F. Rhodes, J.C. Huffman, Macromolecules, 2002, 35, 8969.
- [149] U. Okoroanyanwu, T. Shimokawa, J. Byers, C.G. Willson, Chem. Mater., 1998, 10, 3319.
- [150] Wu-Jang Huang, Feng-Chih Chang, P. Po-Jen Chu, J. Pol. Res., 2000, 7/1,51.
- [151] Pat. USA 407909; Pat WO 03/031485 A2.
- [152] Pat. USA 2005001006A1.
- [153] broszura firmowa http://www.topas.com/topas_brochure_english.pdf (2011).
- [154] R.R. Lamonte, D. McNally, Adv. Mater. Processes, 2001 – czasopismo dostępne w Internecie pod adresem:
<http://mtrl.com/static/Static%20Files/IP/Magazine/AMP/V159/I03/amp15903p033.pdf?authtoken=33c3b301e645094fc7328c9dfc0f7055b8052a9f> (2011).
- [155] <http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---eplc0105pdf.aspx> (2011).
<http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---eplc0105pdf.aspx><http://www.topas-us.com/media/news/9903pr.pdf> (2011).
- [156]<http://www.polyplastics.com/en/product/lines/topas/TOPAS.pdf>].http://www.topas.com/awa_sleeve_1006.pdf (2011).
- [157] Pat. USA 5942587.



- [158] Ch.Hu, K. Lee, R. Ruaan, Y.C. Jean, J.Lai, J. Membrane Sci., 2006, 274, 192.
- [159] Pat. ROC 508358, numer zgłoszenia TW 20020120795 20020911, 2004.
- [160] Pat. ROC 495513, numer zgłoszenia TW 19990116221 1999020, 2002.
- [161] Pat. ROC 448203, numer zgłoszenia TW 1998011779 1981229, 2002.
- [162] A. de la Escosura, M.V. Martinez-Diaz, T. Torres, R.H. Grubbs, D.M. Guldi, H. Neugebauer, Ch. Winder, M. Drees, N. Serdar Sariciftci, Chem. Asian. J., 2006, 1/2, 148.
- [163] Pat. USA 6377610, 2005.
- [164] Pat. USA 13937A1, 2004.
- [165] Pat. USA 7063918, 2006.
- [166] Pat. USA 3809725, 2004.
- [167] A. Kim, J. Choi, D.H. Kim, S. Kim, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 14311.
- [168] D. Ranganathan, V. Haridas, S. Kucur, R. Nagaraj, E. Bikshapathy, A.C. Kunwar, A.V.S. Sarna, M. Vairamani, J. Org. Chem., 2000, 65, 465.
- [169] K.D. Belfield, L. Zhang, Chem. Mater., 2006, 18, 5929.
- [170] P. Akcora, X. Zhang, B. Varughese, R. M. Bribeb, P. Kofinas, Polymer, 2005, 46, 5194.
- [171] D. Smith, S.H. Clark, P.A. Bertin, B.L. Mirkin. S.T. Nguyen, J. Mater. Chem., 2009, 19, 2159.
- [172] T.J. Wigglesworth, F. Teixeira Jr., F. Axthelm, S. Eisler, N.S. Csaba, H.P. Merkle, W. Meier, F. Diederich, Org. Biomol. Chem., 2008, 6, 1905.
- [173] Pat. WO 2007/136738A2.
- [174] Pat. USA 2010/0104947A1.
- [175] Pat. USA 2009/0191464 A1.
- [176] Pat. USA 2010/0092418A1.
- [177] Pat. USA 2006/0004158 A1.
- [178] Pat. USA 007510747, 2009.
- [179] Pat. USA 006492443.
- [180] Pat. USA 4132750.
- [181] Y. Liu, V. Pinon, M. Weck, Polym. Chem., 2011, 2(9), 1964.
- [182] G.O. Wilson, M.M. Caruso, S.R. Schelkopf, N.R. Sottos, S.R. White, J.S. Moore, ACS Appl. Mat. Interf., 2011, 3(8), 3072.
- [183] A. Wolfberger, B. Rupp, W. Kern, T. Griesser, C. Slugovc, Macromol. Rap. Commun., 2011, 32(6), 518.
- [184] K. Stubenrauch, M. Sandholzer, F. Niedermair, K. Waich, T. Mayr, I. Klimant, G. Trimmel, C. Slugovc, Eur. Pol. J., 2008, 44(8), 2558.
- [185] A.C. Knall, A. Pein, N. Noormofidi, F. Stelzer, C. Slugovc, Pol. Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2007, 48(2), 575.
- [186] K.D. Belfield, L. Zhang, Chem. Mater., 2006, 18, 5929.
- [187] H. Chang, P.J. Huang, Anal. Chem., 1997, 69, 8, 1485.
- [188] A. Savitzky, M.J. Golay, Anal. Chem., 1964, 36, 8, 1627.
- [189] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X.Zhang, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2006, 35, 4.



- [190] Q. Liu, M. Yang, P.F. Yan, X.M. Liu, Z.Ch. Tan, U. Welz-Biermann, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 4928.
- [191] R. Kato, J. Gmehling, Fluid Phase Equilibria, 2004, 226, 37.
- [192] F.S. Oliveira, M.G. Freire, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, J.N. Canongia Lopes, L.P. N. Rebelo, I.M. Marrucho, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 4514.
- [193] A. Noda, M. Watanabe, Electrochim. Acta, 2002, 45, 1265.
- [194] N.M. Yunus, M.I. Abdul Mutalib, Z. Man, M. Azmi Bustam, T. Murugesan, J. Chem. Thermodyn., 2010, 42, 491.
- [195] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 16593.
- [196] I. Bandres, B. Giner, H. Artigas, F.M. Royo, C. Lafuente, J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 3077.
- [197] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, J. Chem. Thermodyn., 2005, 37, 559.
- [198] C. Jho, M. Carreras, J. Colloid Interf. Sci., 1984, 99, 543.
- [199] L.A. Girifalco, R.J. Good, J. Phys. Chem., 1983, 61, 904.
- [200] G. Korosi, E. Kovatz, J. Chem. Eng. Data 1981, 26, 323.
- [201] A. Fernandez, J. Garcia, J.S. Torrecilla, M. Olier, F. Rodriguez, J. Chem. Eng. Data, 2008, 53, 1518.
- [202] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, Physics and Chemistry of Interfaces, Wiley, Weinheim, 2003.
- [203] J. Tong, M. Hong, W. Guan, J.B. Li, J.-Z. Yang, J. Chem. Thermodyn., 2006, 38, 1416.
- [204] Ch. Reichardt, Green Chem., 2005, 7, 339.
- [205] J.R. Harjani, R.D. Singer, M.T. Garcia, P.J. Scammells, Green Chem., 2009, 11, 83.
- [206] E. Janus, B. Bittner, Catal. Lett., 2010, 134, 147.



SUMMARY

The main cognitive aspect of presented dissertation was the study on catalytic activity of systems consisted of pyridinium ionic liquids and Lewis acids. To form catalytic systems pyridinium ionic liquids with different cationic structures, 1-ethylpyridinium, 1-butylpyridinium, 1-butyl-2-methylpyridinium, 1-butyl-3-methylpyridinium, 1-butyl-4-methylpyridinium, 1-hexylpyridinium combined with an anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylpyridinium trifluoromethanesulfonate, 1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylpyridinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate were used. The structure and purity of each ionic liquid was confirmed by NMR analysis. Yttrium, ytterbium, magnesium and zinc trifluoromethanesulfonates and chlorides were used as Lewis acid catalysts. Activity of the catalytic systems was tested in Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dienophiles: dimethyl maleate, ethyl acrylate and ethyl vinyl ketone.

Physical properties of pyridinium ionic liquids such as density, dynamic viscosity, surface tension were measured over a wide temperature range in order to explain and better understand the correlation between ionic liquids properties and reaction rate or stereoselectivity. Moreover surface excess entropy and surface excess energy of pyridinium ILs have been calculated. The thermal stability of all pyridinium ionic liquids was also investigated. All physical properties of pyridinium ionic liquids used in the dissertation were unknown when the investigations were started.

The optimal catalyst concentration towards the dienophile to obtain norbornene derivatives in short time with maximum yield has been established. The influence of the catalyst type and ionic liquid type on cycloaddition was examined. The stability of the most active catalytic systems in Diels-Alder reaction under recycling conditions were studied. Two product's isolation methods, which were distillation under reduced pressure and extraction with organic solvent have been compared. Ionic liquids with bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and magnesium trifluoromethanesulfonate were found to be most active catalytic systems in synthesis of *endo*-,*exo*-2,3-di(metoxycarbonyl)-5-norbornene. However yttrium chloride and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and trifluoromethanesulfonate N-butyl-3-methylpyridinium were noticed as the most active catalytic systems in cycloaddition between ethyl vinyl ketone and cyclopentadiene.



Wykaz publikacji

Artykuły:

1. Ewa Janus, Bożena Bittner, *Triethylsulfonium Bistriflimide as the Reaction Medium in Catalyzed and Uncatalyzed Cycloaddition [4 + 2]*, Catal. Letters, 2010, 134, 147-154.
2. Bożena Bittner, Jan Bursa, *Elektroizolacyjna kompozycja epoksydowa o wysokiej ciepłoodporności*, Wiadomości Elektrotechniczne, 2010, 5, 50-53.
3. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Imidazoliowe ciecze jonowe jako rozpuszczalniki w reakcji Dielsa-Aldera*, Przem. Chem., 89/11 (2010) 1564-1568.
4. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Mg(OTf)₂ + ionic liquid - recyclable catalytic system in Diels-Alder reaction*, Polish J. Chem. Technol., 12 (2010) 3-5.
5. Bożena Bittner, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, *N-hexylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Lewis acids — catalytic systems for Diels-Alder reaction*, Central Europ. J. Chem., 9 (2011) 192-198.
6. Bożena Bittner, *Układy katalityczne na bazie pirydyniowej cieczy jonowej i soli metali w reakcji Dielsa-Aldera*, Publikacja w materiałach konferencyjnych Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie, wrzesień, 2010.
7. Bożena Bittner, Robert Pełech, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, *Synthesis of 2-Propanoyl-5-Norbornene in Pyridinium Ionic Liquids Catalyzed by Yttrium Salts*, Catal. Lett., 2012, 142(3), 332-337.
8. Bożena Bittner, Rafał J. Wrobel, Eugeniusz Milchert, *Physical properties of pyridinium ionic liquids*, J.Chem. Thermodyn., w recenzji.
9. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, *Kinetic studies of Diels-Alder reaction in pyridinium ionic liquids*, International J. Chem. Kin., w recenzji.
10. Bożena Bittner, Rafał J. Wróbel, Jan Bursa, Eugeniusz Milchert, *Właściwości elektryczne kompozycji epoksydowej sieciowanej cieczami jonowymi*, Przegląd Elektrotechniczny, 2012, w recenzji.
11. Bożena Bittner, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, *Synthesis of 2,3-di(metoxycarbonyl)-5-norbornene over metal triflates – N-butyl-4-methylpyridinium bistriflimide as catalytic systems*, Catal. Lett., 2012, w recenzji.



Uzyskane patenty:

1. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Bożena Bittner, *Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera* – Patent NR 211023.
2. Ewa Janus, Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, *Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera* – Patent NR 211024.

Zgłoszenia patentowe:

1. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, *Kwaśne ciecze jonowe i sposób wytwarzania kwaśnych cieczy jonowych* - zgłoszenie patentowe P 389115.
2. Bożena Bittner, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, *Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu* - zgłoszenie patentowe P 389358.
3. Bożena Bittner, Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, *Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera* – zgłoszenie patentowe P 391282.
4. Bożena Bittner, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, *Sposób otrzymywania 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu* – zgłoszenie patentowe P 392583.
5. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, *Sposób otrzymywania 2-(2-hydroksypropyl)oksykarbonylo-5-norbornenu* - zgłoszenie patentowe P 392605.
6. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera* – zgłoszenie patentowe P 396297.
7. Eugeniusz Milchert, Bożena Bittner, Ewa Janus, *Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera* – zgłoszenie patentowe P 396957.
8. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, *Sposób otrzymywania 2-alkiloksykarbonylo-5-norbornenów* – zgłoszenie patentowe P 397170.

Konferencje naukowe:

Wystąpienia:

1. Bożena Bittner, *Biodiesel alternatywą dla oleju rzepakowego*; II Konferencja Kół Naukowych- Dni Ziemi, 2007 r.
2. Bożena Bittner, *Ciecze jonowe, ich właściwości i wynikające z nich możliwości zastosowania*; XXVII Ogólnopolska Szkoła Chemii- Ezoteryczna Chemia; 2007 r.
3. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Mg(OTf)₂ + ciecz jonowa – recykluwalny układ katalityczny w reakcji Dielsa-Aldera*, VIII Konferencja



Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie, Międzyzdroje, 15-18.06.2010 r.

4. Bożena Bittner, Jan Bursa, *Elektroizolacyjna kompozycja epoksydowa o wysokiej ciepłoodporności*, Mitel, 2010 r.
5. Bożena Bittner, Rafał J. Wróbel, Jan Bursa, Eugeniusz Milchert, *Właściwości elektryczne kompozycji epoksydowej sieciowanej cieczami jonowymi*, Mitel, 2012 r.

Postery:

1. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Ewa Janus, *The catalysed by metal triflates and triflimides Diels- Alder reaction in phosphonium ionic liquid*, 9th young scientists' conference on chemistry, Chemnitz, Germany, 2007.
2. Bożena Bittner, Ewa Janus, *Reakcja Dielsa-Aldera w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietylosulfoniowym*, 50-ty Jubileuszowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń 2007r.
3. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, *The Diels-Alder reaction in the ionic liquids with bistriflimide anion*, EUCHEM 2008, Kopenhaga.
4. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, *Recyclable catalytic system for Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dimethyl maleate*; 11th JCF-Frühjahrssymposium, Essen 2009 r.
5. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, *Phosphonium ionic liquid-the perfect reaction medium*; 11th JCF-Frühjahrssymposium, Essen 2009 r.
6. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus; *N-butyl-N-methylpyrrolidinium salts used as solvents in Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dienophiles from the group of α,β - unsaturated ketones*, 11th JCF-Frühjahrssymposium, Essen 2009 r.
7. Alicja Łyszczek, Albert Żelaznowski, Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak; *Yttrium (III) Lewis acids in the selected ionic liquids- activity in the synthesis of norbornene derivatives*, 11th JCF-Frühjahrssymposium, Essen 2009 r.
8. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Aktywność stabilność układu katalitycznego $SEt_3NTf_2/Yb(OTf)_3 \cdot H_2O$* , XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne „Kataliza w ochronie środowiska”, Kraków, 2009 r.
9. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Kwasy Lewisa w środowisku cieczy jonowej - bis(trifluorometylosulfonylo)imidku butylometylo-*



- pirolidyniowym, jako aktywne układy katalityczne* XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne „Kataliza w ochronie środowiska”, Kraków, 2009 r.
10. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Zastosowanie nowych układów katalitycznych w reakcji Dielsa-Aldera*, 52. Zjazd PTChem i SITPChem, Łódź, 2009 r.
 11. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Norbornene derivatives synthesized in catalytic system based on Lewis-acid and pyridinium ionic liquid*, 8th Green Chemistry Conference, Zaragoza, Spain, 2009 r.
 12. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i α,β -nienasyconymi ketonami w pirolidyniowych cieczach jonowych*, - 52. Zjazd PTChem i SITPChem, Łódź, 2009 r.
 13. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Zastosowanie nowych układów katalitycznych w reakcji Dielsa-Aldera*, - 52. Zjazd PTChem i SITPChem, Łódź, 2009 r.
 14. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Cycloaddition in pyridinium and pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides*, EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg (Germany), 2010 r.
 15. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Diels-Alder reactions in ionic liquids with FAP anion*, EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg (Germany), 2010 r.
 16. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, *Kwaśne ciecze jonowe na bazie chlorku fosfoniowego i chlorków metali – recykulowane media i katalizatory w procesie cykloaddycji [4+2]*, VIII Konferencja Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie, Międzyzdroje, 2010 r.
 17. Bożena Bittner, Ewa Janus, *Catalytic systems based on sulfonium bistriflimide and Lewis acids in Diels-Alder reaction*, 17th International Symposium on Homogenous Catalysis, Poznań, 2010 r.
 18. Bożena Bittner, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, *Synthesis of the norbornene derivatives catalyzed by Lewis acids in pyridinium ionic liquids*, 17th International Symposium on Homogenous Catalysis, Poznań, 2010 r.



19. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, *Pirolidyniowe cieczy jonowe jako środowisko katalizowanej reakcji Dielsa-Aldera*, VII Sympozjum: Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce, Poznań, 2010 r.
20. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, *Destylacja czy ekstrakcja lepszą metodą wyodrębniania produktów z układu katalitycznego na bazie cieczy jonowej i kwasu Lewisa?*, VII Sympozjum: czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce, Poznań, 2010 r.
21. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, *Pyrrolidinium salts used as solvents in Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and α,β -unsaturated dienophiles*, Green solvents for synthesis, Berchtesgaden (Germany), 2010 r.
22. Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, *Synthesis of norbornene derivatives in catalytic systems based on pyridinium ionic liquids and Lewis acids*, 4th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Newport (Wielka Brytania), 2012 r.

Programy stypendialne:

1. Wymiana studencka w ramach Programu Stypendialnego Erasmus, University of Southern Denmark, 01.01.2008-30.06.2008 r.
2. Stypendium Wojewódzkiego Urzędu Pracy w ramach Projektu „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie” współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa. Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013, I edycja, 2009 r.
3. Grant promotorski MNSZW, Układy katalityczne na bazie pirydyniowych cieczy jonowych i kwasów Lewisa - zastosowanie w wybranych procesach cykloaddycji, Umowa Nr1062/B/H03/2010/39.
4. 6-miesięczna praktyka zawodowa w firmie Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 01.10.2010-31.03.2011 w ramach Programu Stypendialnego Erasmus Praktyki.
5. Stypendium Prezydenta Miasta Szczecina przyznane na rok akademicki 2011/2012.
6. Stypendium Wojewódzkiego Urzędu Pracy w ramach Projektu „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie” współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa.



Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013, II edycja,
2012 r.

Ukończone studia podyplomowe:

1. Menedżer i auditor systemu zarządzania jakością.
2. Przygotowanie pedagogiczne.

Uzyskane certyfikaty:

1. Certyfikat potwierdzający uzyskanie kwalifikacji Wiodącego Auditora Systemu Zarządzania Jakością.
2. Certyfikat potwierdzający uzyskanie kwalifikacji Menedżera Systemu Zarządzania Jakością.
3. Świadectwo ukończenia kursu Pełnomocnik i Audytor Wewnętrzny Systemu Zarządzania Bezpieczeństwem i Higieną Pracy wg PN-N.OHSAS 18001.
4. Monitor badań klinicznych.